
Google



Elektrotechnische Bibliothek. Band XLVII.

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE.

ERSTER BAND.

DIE PRIMÄR- UND SECUNDÄR-ELEMENTE.

Von

DR. FRANZ PETERS.

MIT 73 ABBILDUNGEN.

WIEN. PEST. LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S VERLAG.

Preis 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Francs = 1 R. 80 Kop.

Elektrotechnische Bibliothek. Band XLVII.

ANGEWANDTE
ELEKTROCHEMIE.

ERSTER BAND.

DIE PRIMÄR- UND SECUNDÄR-ELEMENTE.

Von

DR. FRANZ PETERS.

MIT 73 ABBILDUNGEN.

WIEN. PEST. LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S VERLAG.

Preis 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Francs = 1 R. 80 Kop.

Die ausserordentlich grosse Anzahl von wichtigen Erfindungen der Neuzeit, denen die Anwendung der Elektricität zu Grunde liegt, und die überraschenden Erfolge, welche in der Telegraphie, der Telephonie, der elektrischen Beleuchtung, der Galvanoplastik, der elektrischen Kraftübertragung, der Elektrolyse etc. während der letzten Jahre erzielt worden sind, zeigen, dass das Studium der Elektricität in eine ganz neue Phase eingetreten ist und gegenwärtig einen vollständig veränderten Gesichtspunkt gewonnen hat.

Während früher die Elektricitätslehre fast ausschliesslich den Physiker beschäftigte, ist heutzutage diese Wissenschaft in die Hände des Ingenieurs übergegangen, und die auf theoretischem und experimentellem Gebiete von den grossen Forschern unseres Jahrhunderts errungenen Resultate haben die Basis gelegt für einen neuen Zweig der angewendeten Physik, welcher an Bedeutung fast alle übrigen Zweige zu übertreffen beginnt, nämlich die Elektro-Technik.

Noch vor einer Reihe von Jahren glaubte das Publikum kaum an das Vorhandensein einer elektro-technischen Wissenschaft; die internationalen elektrischen Ausstellungen der letzten Jahre haben jedoch der Welt in glänzender Weise bewiesen, dass eine Elektro-Technik nicht nur vorhanden ist. sondern dass dieselbe auch bereits auf einer solchen Stufe der Entwicklung steht, dass Niemand mehr über die vielversprechende Zukunft derselben in Zweifel sein kann; mit jedem Tage wächst die Zahl der Erfindungen, die der Elektricität immer weitere Kreise des menschlichen Lebens erschliessen, und wir stehen vor einer Aera, in der die Elektricität die Führerrolle im gewerblichen und technischen Leben zu spielen berufen ist.

Um nun allen denen, die sich für Elektro-Technik interessiren, ihren praktischen Beruf oder die Uebersicht durch ein passendes literarisches Hilfsmittel zu erleichtern, hat die unterzeichnete Verlagsbuchhandlung sich entschlossen, eine Reihe von Handbüchern über angewendete Elektricität zu veröffentlichen, welche von hervorragenden Fachmännern mit specieller Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis verfasst sind und sich in Plan und Ausführung an die von derselben Verlagshandlung herausgegebene »Chemisch-technische Bibliothek« anschliessen.

A. Hartleben's Verlag in Wien. Pest und Leipzig.

ANGEWANDTE

ELEKTROCHEMIE.

ERSTER BAND.

DIE PRIMÄR- UND SECUNDÄR-ELEMENTE.

Von

DR. FRANZ PETERS.

MIT 73 ABBILDUNGEN.



WIEN. PEST. LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S VERLAG.

1897.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort.

Während die theoretische Elektrochemie, wenn sie auch noch nicht sehr alt ist, doch schon auf manches Jahr reger Forschung und reicher Früchte zurückblicken kann, ist die angewandte Elektrochemie erst in allerneuester Zeit zu einem Lehrgegenstande an den Hochschulen geworden. Es hat sich dabei bald der Wunsch nach einer Zusammenstellung des bisher auf diesem Gebiete Geleisteten herausgestellt, zumal da bis vor wenig mehr als zwei Jahren keine eigene Zeitschrift als Sammelstelle der einschlägigen Arbeiten vorhanden war. Auch die Laboratorien der verschiedensten technisch-chemischen und elektrotechnischen Betriebe sind regsame Arbeitsstätten der angewandten Elektrochemie geworden. Ihnen und dem Erfinder überhaupt muss ein Buch willkommen sein, das sie befähigt, ohne grosse Mühe beurtheilen zu können, ob ein angeregter Gedanke neu ist, oder ob und in diesem Falle welche praktische Ausgestaltung er bisher erfahren hat.

Diesen Anforderungen sucht das vorliegende Werk gerecht zu werden. Da es nur für den Fachmann und den mit den nöthigen Vorkenntnissen ausgerüsteten Praktiker bestimmt ist, wurde von einer lehrbuchmässigen Behandlung des Themas abgesehen und theoretischen Erörterungen kein Raum gewährt. Dagegen ist eine möglichst lückenlose Sammlung aller praktischen Arbeiten angestrebt worden. Wenn dieses Ziel nicht vollkommen erreicht sein sollte, so liegt dies einerseits an der grossen Zerstreutheit des Materials in der periodischen Fachliteratur, andererseits an der Schwierigkeit, aus der Praxis selbst die wünschenswerthen Ergänzungen zu erlangen. Den Firmen, die hierin ihr Entgegenkommen gezeigt haben, sei an dieser Stelle noch einmal besonders gedankt.

Hauptsächlich bei der Bearbeitung des ersten Bandes, der die Stromquellen mit Ausnahme der Dynamomaschine behandelt, musste auch wegen der Beschränktheit des verfügbaren Raumes von einer gänzlichen Erschöpfung des Gegenstandes abgesehen werden. Namentlich konnten Arbeiten, die sich mehr mit der mechanischen Ausbildung der Elemente befassen, nur in den Hauptfällen berücksichtigt werden. Dagegen dürfte die mehr chemisch-praktische Seite des Gegenstandes keine bemerkenswerthe Lücke aufweisen. Zahlreiche Literaturnachweise sollen vorkommenden Falles das Quellenstudium unter-

stützen. Abänderungs- und Ergänzungs-Vorschläge aus fachmännischen Kreisen werden bei einer eventuellen Neubearbeitung gern Berücksichtigung finden.

Der in Kürze erscheinende zweite und dritte Band der »Angewandten Elektrochemie« werden die Metallurgie, Galvanoplastik und Galvanostegie, die chemische Analyse und die eigentliche chemische Industrie, soweit sie auf elektrochemischen Grundlagen aufgebaut sind, behandeln.

Die Literatur ist für den vorliegenden ersten Band bis Juni 1896 berücksichtigt worden.

Charlottenburg.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

Abkürzungen.

A.	=	Ampère.
Bé.	=	Beaumé.
D.	=	Daniell.
Dqm.	=	Stromdichte pro Quadratmeter.
E.	=	Elektromotorische Kraft.
J.	=	Stromstärke.
KW.	=	Kilowatt.
Mol.	=	Molecül oder Moleculargewicht.
O.	=	Ohm.
Q.-E.	=	Quecksilber-Einheit.
S.-E.	=	Siemens-Einheit.
Th.	=	Gewichtstheil.
V.	=	Volt.
Vol.	=	Volumen.
W.	=	Watt.
Wa	=	äusserer Widerstand.
Wi	=	innerer Widerstand.

Literatur.

Ann. = Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig's).

Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.

A. P. = Amerikanisches Patent.

Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Bull. intern. de l'él. = Bulletin internationale de l'électricité.

Centralbl. El. = Centralblatt für Elektrotechnik.

Chem. Ind. = Chemische Industrie.

Chem. N. = Chemical News.

Chem.-Ztg. = Chemiker-Zeitung.

Compt. rend. = Comptes rendus des travaux hebdomaires des scéances de l'Académie des sciences.

C.-Sch. = H. S. Carhart, Die Primär-Elemente; bearbeitet von Paul Schoop, Halle a. S. 1895.

Dingl. = Dingler's Polytechnisches Journal.

D. P. = Deutsches Reichs-Patent.

El. Anz. = Elektrotechnischer Anzeiger.

El. Echo = Elektrotechnisches Echo.

Elektroch. Zeitschr. = Elektrochemische Zeitschrift (Neuburger).

Elektrot. Zeitschr. = Elektrotechnische Zeitschrift.

El. Eng. = Electrical Engineer. (N.-Y. = New-York.)

El. Rev. = The Telegraphic Journal and Electrical Review.

El. World = Electrical World.

E. P. = Englisches Patent.

F. El. = K. Strecker (u. K. Kahle), Fortschritte der Elektrotechnik, Berlin 1887—1893.

F. P. = Französisches Patent.

G. M. = Deutsches Reichs-Gebrauchsmuster.

G.-St. = C. Grawinkel und K. Strecker, Hilfsbuch für die Elektrotechnik, 4. Aufl., Berlin 1895.

H. = E. Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektricität, 2. Aufl., Berlin 1892.

Hck. = W. Ph. Hauck, Die galvanischen Batterien, Akkumulatoren und Thermosäulen, 3. Aufl., Wien 1890.

Jahrb. Elektroch. = W. Nernst und W. Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie für 1894 u. 1895, Halle a. S.

J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society.

J. de Phys. = Journal de Physique.

J. Frankl. Inst. = Journal of the Franklin Institute.

Lum. él. = La Lumière électrique.

N.-Hck. = A. Niaudet, Die galvanischen Elemente, übersetzt von W. Ph. Hauck, Braunschweig 1881.

Phil. Mag. = Philosophical Magazin.

Pogg. Ann. = Annalen für Physik uud Chemie (Poggendorff).

Pogg. Beibl. = Beiblätter zu Poggendorff's Annalen.

Pol. Notizbl. = Polytechnisches Notizblatt.

Rev. intern. de l'él. = Revue internationale de l'électricité.

Sch. = Paul Schoop, Die Secundär-Elemente, Halle a. S. 1895.

Sck. = J. Sack, Die elektrischen Akkumulatoren, Wien.

T. = D. Tommasi, Traité des Piles Électriques, Paris 1889.

West. El. = Western Electrician, Chicago.

Wied. Ann. = Wiedemann's Annalen.

Wied. Beibl. = Beiblätter zu Wiedemann's Annalen.

Wn. = G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität, 2. Aufl., Braunschweig 1893.

Z. = J. Zacharias, Die Akkumulatoren, Jena 1892.

Zeitschr. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Zeitschr. ang. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Zeitschr. El. = Zeitschrift für Elektrotechnik.
Zeitschr. Elektroch. = Zeitschrift für Elektrochemie (Borchers).
Zeitschr. Instrum. = Zeitschr. für Instrumentenkunde.
Zeitschr. Ver. d. Ing. = Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.

Einleitung.

In eigentlichen galvanischen Elementen wird chemische Energie in elektrische übergeführt.

Sie werden gewöhnlich eingetheilt in primäre und secundäre. Als secundär kann man eigentlich jedes Element bezeichnen, das nach Stromabgabe wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann. Gewöhnlich gebraucht man aber den Ausdruck »Secundär-Element« gleichbedeutend mit »Sammler« oder »Accumulator«, d. h. man versteht darunter einen Apparat, in dem elektrische Energie in Form von chemischer aufgespeichert und dann nach beliebiger Zeit und in beliebigem Maasse als elektrische wieder nutzbar gemacht werden kann, und der nach dieser Entladung durch Zuführung neuer elektrischer Energie ohne allzu grosse Verluste in kurzer Zeit und möglichst lange unter denselben Bedingungen regenerirt werden kann. Alle Elemente, bei denen dies nicht geschieht, oder wenigstens nicht in erster Linie beabsichtigt wird, fasst man als Primär-Elemente zusammen. In diese Classe gehören auch die Thermosäulen, in denen Wärme in Elektricität umgesetzt wird.

I. Die Primär-Elemente.

Die Primär-Elemente kann man eintheilen in

A. Eigentliche galvanische Elemente,

B. Elemente, die zur directen Elektricitätserzeugung aus Kohle dienen,

C. Gasbatterien,

D. Thermosäulen.

A. Eigentliche galvanische Elemente.

Die eigentlichen galvanischen Elemente lassen sich in folgende Classen einordnen:

1. Elemente mit einem Elektrolyten,
2. Elemente mit zwei Elektrolyten.

Aus praktischen Gründen sind aus diesen beiden Hauptgruppen einzelne Elemente ausgeschieden und in folgende Classen eingereiht worden:

3. Trocken-Elemente,
4. Normal-Elemente.

---

1. Elemente mit einem Elektrolyten.

Der Elektrolyt kann entweder

a) nicht depolarisirend, oder

b) depolarisirend sein, oder

c) ein festes oder breiförmiges Depolarisationsmittel enthalten.

a) Elemente mit einem nicht depolarisirenden Elektrolyten.

Volta[1]) stellte je eine Silber- und Zinkplatte in Tassen oder Gläser, in denen sich verdünnte Schwefelsäure befand. Verwendet man an Stelle von Silber nach dem Vorschlage Ritter's[2]) Kupfer, so ist die elektromotorische Kraft wie bei allen anderen Constructionen und Abänderungen dieser Kette etwa 0·94 V., wenn der Gehalt an concentrirter Säure 2% beträgt, 0·78 V. wenn man die Säure durch Kochsalzlösung ersetzt. Später legte Volta[3]) die runden Kupfer- und Zinkplatten über einander und brachte zwischen je zwei Paare eine mit Schwefelsäure angefeuchtete Tuchplatte.

Wilkinson[4]) theilt einen Trog durch parallele Scheidewände in verschiedene Kammern und stellt in jede je eine Kupfer- und Zinkplatte in einiger Entfernung von einander auf.

Cruickshank[5]) lässt die Scheidewände weg und löthet je ein Plattenpaar zusammen. Wenn man die Platten an einem Holzrahmen befestigt, kann man sie leicht zugleich aus der Flüssigkeit herausheben.

Die Elektroden sind sehr verschieden geformt worden. Potter[6]) versieht sie mit Ohren, um der Säule

---

[1]) Nicholson's J. 6, 179; Gilb. Ann. (1800) 6, 345. — [2]) Gilb. Ann. (1801) 7. 373. — [3]) Phil. Transact. 1800, 402; Ann. Chim. 40, 225; Gilb. Ann. (1800) 6, 340; (1802) 10, 389, 421. — [4]) Tilloch's Phil. Mag. Nr. 105; Gilb. Ann. (1810) 36, 361. — [5]) Nicholson's J. 4, 228; Gilb. Ann. (1801) 7, 99. — [6]) A. P. 477913.

besseren Halt zu geben. Pulvermacher[1]) wickelt Drähte aus Zink (die nach Bothrick[2]) vortheilhaft durch solche aus Magnesium ersetzt werden können) und aus vergoldetem Kupfer spiralförmig auf Holzstäbchen auf und taucht die Kette vor dem Gebrauch in gewöhnlichen Essig.

Wollaston[3]) biegt die Kupferplatte um die Zinkplatte herum und hängt die einzelnen Paare in die einzelnen Abtheilungen eines Troges. Die Scheidewände können nach Münch auch fortgelassen werden. Die äusseren Gefässe werden ganz gespart, wenn dem Kupfer die Gestalt eines Kastens gegeben wird. Auf ähnliche Weise wie Wollaston wollen Oersted[4]), G. G. Schmidt[5]), Faraday[6]), van Melsen[7]) und Young[8]) die Polarisation und den inneren Widerstand vermindern. Eine noch bedeutendere Vergrösserung der Plattenoberflächen erzielen Offershaus[9]) und Hare[10]) in ihren »Calorimotoren« und »Deflagratoren« dadurch, dass sie die durch einen Tuchstreifen oder durch Holzstäbchen von einander getrennten Kupfer und Zinke um einen Holzcylinder zur Spirale aufwickeln.

Zwischen positive und negative Elektroden legt Washburn[11]) isolirende Scheiben, so dass nur an einer Stelle metallische Verbindung vorhanden ist.

Von Kochsalz-, Salmiaklösung etc. wird das unamalgamirte Zink nicht angegriffen, dagegen von verdünnter Schwefelsäure. Dass auch durch diese bei offener Kette

---

[1]) Dingl. (1851) 122, 89. — [2]) Compt. rend. (1865) 61, 585. — [3]) Thomson's J. (1815) 6, 209; Gilb. Ann. (1816) 54, 1. — [4]) Schweigg. J. (1818) 20, 209. — [5]) Gilb. Ann. (1822) 2, 72. — [6]) Exp. Rec. (10) 1835, § 1124. — [7]) Inst. 1841, 164. — [8]) Phil. Mag. (1837) [3] 10, 241; Pogg. Ann. 40, 624. — [9]) Gilb. Ann. (1821) 69, 198. — [10]) Ann. of Phil. 1, 829; Gilb. Ann. 71, 126. — [11]) A. P. 482444.

Zinkamalgam nicht gelöst wird, beobachtete zuerst Kemp[1], worauf Sturgeon[2] bei der Zusammensetzung des Volta-Elementes amalgamirtes Zink anwandte. Zur Amalgamation taucht man die Zinkplatten bis zur halben Höhe in Quecksilber, über dem sich concentrirte Salzsäure befindet, zieht sie heraus und stellt sie umgekehrt hinein, worauf man mit Wasser nachspült. Oder man beizt sie mit Schwefelsäure (1 : 10) und reibt dann das Quecksilber mit einem Leinwand- oder Filzlappen oder mit einer Stahlbürste ein. Nicht so gut wird die Amalgamation durch Eintauchen in eine saure Lösung eines Quecksilbersalzes. Aus Versuchen Poggendorff's[3] geht hervor, dass E beim Gebrauche von amalgamirtem Zink um 0·14 V. gegen die bei Anwendung gewöhnlichen Zinkes in verdünnter Schwefelsäure steigt.

Die Ablagerung des Wasserstoffes am Kupfer und dadurch die Polarisation kann man vermindern, wenn man den Elektrolyten circuliren lässt oder die Elektrodenplatten in Rotation versetzt [E. Becquerel, Erckmann, L. Maîche, Skene und Kuhmaier, Mocenigo[4]] oder die Oberfläche des elektronegativen Metalles rauh macht, damit sich die Gasbläschen besser ablösen. Zu diesem Zwecke versah sie Poggendorff[5] mit einem Ueberzuge von galvanisch abgeschiedenem pulverförmigen Kupfer. Aehnlich verfahren Page und Walker. Auch kurzes Eintauchen der Kupferplatte in Salpetersäure oder Erhitzen an der Luft soll dieselbe Wirkung veranlassen. Viel besser gelangt man zum Ziele,

[1]) Sturgeon's Annals of Electr. 1, 81. — [2]) Researches 1830; vgl. a. Pogg. Ann. 40, 628. — [3]) Pogg. Ann. (1845) 70, 60. — [4]) Riv. Scient. Industr. (1881) 13, 236; Pogg. Beibl. 5, 609. — [5]) Pogg. Ann. (1840) 51, 384.

wenn man statt der Schwefelsäure oxydirende Substanzen, z. B. Salpetersäure, als Elektrolyten verwendet, worauf schon Davy[1]) aufmerksam machte.

Pulvermacher ersetzte das Kupfer der Volta'schen Kette durch Platin, Smee[2]) durch platinirtes Platin oder Silber (E = 0·7 V.), Paterson[3]) durch platinirtes Eisen. Grove verwendet Gaze aus platinirten Silberfäden, Walker platinirtes Metallgewebe, Ph. de Saint-Austell platinirten Tüll. Am einfachsten ist das Smee'sche Element nach Ebner so herzustellen, dass man auf den Boden eines Glascylinders Quecksilber und auf dieses Zink bringt (auch von Tyer vorgeschlagen), den Cylinder mit 10%iger Schwefelsäure füllt und in diese ein platinirtes Bleiblech hängt. Niaudet schlägt auf dem Bleiblech schwammförmiges Blei nieder. Roberts u. Sturgeon[4]) ersetzen es durch Eisen, Hughes durch wasserstoffhaltiges, Münnich durch amalgamirtes Eisen, Hulot durch Aluminium, das vorher kurze Zeit in concentrirte Salzsäure getaucht ist, Böttger[5]) durch Antimon (E = 0·96 V.).

Gautherot schlug zuerst vor, statt des Kupfers Holzkohle zu nehmen; Cheuvreusse zieht Hochofenkoks vor. Solche Ketten construirten Leuchtenberg und Fabre de Lagrange, während Tommasi Graphit (E anfangs = 1·37 V., nach mehreren Stunden 0·83 V.), Walker[6]) platinirte Kohle und Symons[7]) Kohle, auf der elektrolytisch Antimon niedergeschlagen

---

[1]) Gilb. Ann. (1801) 8, 11. — [2]) Phil. Mag. (1840) 16, 315. — [3]) Mech. Mag. 38, 20. — [4]) Phil. Mag. (1840) 16, 142. — [5]) Zeitschr. des Frankf. Ver. 1867. — [6]) Phil. Mag. (1859) [4] 18, 37; vgl. Maiche, La Science pour tous 1852 S. 292 — [7]) Rep. Brit. Assoc. 1881, 537.

war, in Salmiaklösung anwandten. Die Kohle wird vom Zink durch Glasstäbe oder einen porösen Thoncylinder (Laborde, Napoli, Crova und Delhaumuceau) getrennt. Bei zeitweiligem kurzen Gebrauche und Entnahme nur kleiner Ströme genügen diese Elemente. Sie werden constanter, wenn man nach Böttger[1]) die Kohle vor dem Einsetzen in die Batterie mit Salpetersäure tränkt und sie einen halben Tag an der Luft stehen lässt.

Eine kleine Stürz-Batterie erhält Vohwinkel[2]) dadurch, dass er in einem cylindrischen Ebonitblock parallel zur Längsachse Bohrungen anbringt. An deren Wänden liegen Zinkbleche, die concentrisch Kohlenstifte umschliessen. Die Elektroden sind hinter einander geschaltet. Die Säure ist derart in einem äusseren Gefässe angebracht, dass sie nur beim Neigen oder Umstürzen der Batterie zu den Elektroden treten kann. Eine Batterie von 7 cm Höhe und 5 cm Durchmesser soll 3 A. bei 12 V. liefern können.

Auch Zink-Kohle-Elemente hat man mit Lüftung (siehe S. 5) zur Verminderung der Polarisation hergestellt. So lässt Libbey[3]) in die Zwischenräume zwischen Zinkgitter und ihnen beiderseits gegenüberstehende durchlöcherte Kohlenplatten den Elektrolyten tropfen, der dann von Badeschwamm oder ähnlichem Materiale aufgenommen wird. Die am Zink sich bildende neutrale Lösung soll durch die Kohlenplatten hindurchfliessen und so den Zutritt frischer Flüssigkeit zum Zink gestatten. Um die horizontale Achse drehbar sind die auf den Rand eines

[1]) Pogg. Ann. (1856 99, 233. — [2]) E. P. 8350/1894. — [3]) A. P. 536689/1895.

Troges aufgehängten Zinkelektroden bei Rushton[1]. Sie werden umgeben von je zwei schräg gestellten Kohlenplatten. Boynton[2]) lässt in horizontal liegende Hartgummicylinder den Elektrolyten auf der einen Seite oben ein-, auf der anderen unten austreten. Der Cylinder ist mit Kohlencylindern ausgelegt, die durch Isolirringe von einander getrennt werden. Von oben sind isolirt Zinkstäbe in die Zelle eingelassen. Die Elektroden werden hinter einander geschaltet.

Mit dem Elektrolyten kann man Sand (Bagration, Cook, Brett und Little) oder Thon (Roudel) oder Stroh- oder Papier-Pasta (Weare) tränken. Peclet umgiebt das Zink mit einem starken Leinwandbeutel. Das Gefäss bildet zugleich den Kupferpol. Der Elektrolyt ist Kupfersulfat. Callan setzt der Schwefelsäure Natriumsulfat zu. Sie ist auch durch Salzsäure [Dellmann[3]], Basen und die verschiedensten Salze ersetzt worden. Fabri und Ravaglia füllen das Zink-Kohle-Element mit Kalilauge (E = 1·6—0·9 V.). Buchin und Tricoche lassen mehrere Kohlen- und einen Zinkcylinder in eine Lösung von Kaliumbisulfat tauchen. Selmi verwendet Kaliumsulfatlösung, in der sich unten ein Zinkcylinder, oben dicht unter der Oberfläche eine Kupferspirale befindet. Bennet stellt ein Zink-Eisen-Element mit Potaschelösung und Diaphragma zusammen. Blair senkt Zink- und Zinnplatten, die durch Holzkohle getrennt sind, in concentrirte Kaliumcarbonatlösung. Mit demselben Elektrolyten füllt Torregiani[4]) sein Blei-Kohle-Element.

[1]) E. P. 8480/1894. — [2]) A. P. 550039/1895. — [3]) Schlömilch's Zeitschr. 6, 287; 10, 86. — [4]) Compt. rend. (1866) 62, 851.

Zink und Kohle in Natriumchloridlösung verwenden Zalewski, Cauderay, Palagi und Parrish[1]) (Graphit), Zink und Eisen oder verzinntes Eisen in Natronlauge Bennet[2]) (E = 1·00—1·23 V.). Natriumhydroxyd als Elektrolyten bildet Jablochkoff[3]) erst im Element selbst. Auf einer dünnen Scheibe aus Natrium, die in Seidenpapier eingehüllt ist, liegt eine amalgamirte Kupferplatte, unter ihr eine sehr poröse Kohlenplatte. E = 2·5 V. ändert sich mit der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit. Bei einer zweiten Construction kommt auf den Boden eines aussen paraffinirten Kohlengefässes ein oxydirbares Metall (Natrium, Natriumamalgam, Zink, Eisen etc.), darüber bis zum Rande des Gefässes eine poröse Masse (Sägespäne, Packleinwand etc.) und zum Schluss eine Reihe poröser Kohlenröhren. Ist Natrium verwendet, so braucht man nur Wasser nachzufüllen, sonst durchtränkt man die poröse Masse mit Kochsalzlösung, die zur Verhinderung der Verdunstung nach dem Vorschlage D. Tommasi's Calciumchlorid enthält. E = 2·2 V. (Natrium), 1·6 V. (Zink), 1·1 V. (Eisen). Kohle und Platin oder Gold in concentrirter Natriumcarbonatlösung gaben Bartoli und Papasogli E = 0·10—0·17 V., in Natriumthiosulfatlösung 0·4—0·5 V. Natriumsilicatlösung hat Jourdan für die Zink-Kohle-Ketten vorgeschlagen.

Der beliebteste Ersatz für die Schwefelsäure ist Ammoniumchloridlösung. Im Zink-Kupfer-Element tränkt Prax damit Papierdiaphragmen (die ausserdem mit dem

---

[1]) A. P. 431073. — [2]) Chem. News (1882) 45, 206; vgl. a. ebenda 48, 231. — [3]) Vgl. D. P. Nr. 32399; Centralbl. f. Optik u. Mechanik (1884) 5, 127; Zeitschr. f. Instrumentenk. (1885) 5, 450; Compt. rend. 1885) 100, 1214.

Pulver bestäubt werden) und Flanellscheiben, die sich zwischen den Elektroden befinden, Bagration und Genglaire[1]) Sand, in dem die Metallplatten stehen. Fortin, Devos und Lionel-Weber verwenden Ammoniumchloridlösung im Zink-Kohle-Element.

Die beste unter diesen Ketten scheint die von L. Maîche zu sein, bei der zugleich der Luft-Sauerstoff zur Depolarisation benutzt wird. An dem Ebonitdeckel des Elementengefässes ist ein durchlöcherter Cylinder aus porösem Thon befestigt, der mit gekörnter platinirter Knochenkohle gefüllt ist. Durch den Cylinder geht eine ebenfalls im Deckel befestigte Ebonitröhre, die unten ein Porzellangefäss trägt. In diesem liegen in Quecksilber zwei Zinkstäbe. Platindrähte dienen zur Stromabführung. Gefüllt wird das Gefäss bis 2 cm über den unteren Rand des Thoncylinders mit 15$^0/_0$iger Salmiaklösung. Die sich bildenden Zinksalze sinken in Lösung zu Boden, so dass sich auf der Kohle nie Zink abscheiden kann. $E = 1·25$ V. Law hat die positive Elektrode dieses Elementes dadurch vergrössert, dass er sie aus einem doppelten Kohlencylinder herstellte.

Du Moncel füllt in den Thoncylinder eine Paste aus Kohlenstaub, Sägespänen und Ammoniumnitratlösung und umgiebt ihn mit einer ebensolchen, die statt Kohle Zinkfeile enthält. Mouthiers beschickt das Zink-Kohle-Element mit Ammoniumcarbonatlösung.

Bréton nimmt Calciumchlorid. Böttger füllt den Zwischenraum zwischen innerem Kohlen- und äusserem Zinkcylinder mit einem Gemenge gleicher Theile

[1]) Lum. él. (1893) 48, 574.

Magnesiumsulfat und Natriumchlorid aus, das mit einer concentrirten Lösung beider Salze durchtränkt ist.

Stoehrer verwendet Alaunlösung als Elektrolyten. Bestehen die Elektroden dann aus Kohle einerseits, Aluminium-Zink-Zinn-Legirung andererseits, so ist E = 2 V., Wi = 0·03 O.[1]) La Valette und Delaurier speisen das Zink-Kupfer-Element mit Zinkchloridlösung. C. Pabst hängt eine mit Zinkoxyd bedeckte Kohlenplatte und einen Eisenblock an einem auf dem Rande des Glases liegenden Querstabe in Zinkchloridlösung. Brinkerhoff und M. E. Smith[2]) stellen Kupfer und Zink in Antimonchloridlösung.

[1]) El. Eng. London (1890) 5, 268. — [2]) A. P. 458898.

b) Elemente mit einem depolarisirenden Elektrolyten.

An **Chlor** binden den Wasserstoff, der an der negativen Elektrode entsteht, Defonvielle und Hunter dadurch, dass sie das Zink-Kohle-Element mit Chlorwasser füllen, dem Salzsäure zugesetzt ist.

Le Roux entwickelt das Chlor erst im Elemente selbst aus anderen Substanzen, indem er die Kohle mit einem Gemenge von Braunstein und Salzsäure umgiebt, d'Arsonval, indem er gleiche Volumina kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung und Salzsäure mischt. Auch Scheithauer[1]) sowie Blair und Hunter[2]) depolarisiren in ihren Kohlen-Eisen-Elementen durch darin entwickeltes Chlor.

Upward[3]) umgiebt das in Zinkchloridlösung stehende Zink mit einem porösen Thoncylinder. Die Zinkchloridlösung diffundirt durch das Diaphragma zu Kohlenstückchen, die den ganzen Aussenraum um die Kohlenelektrode füllen und befeuchtet diese, so dass das Chlor, das von unten nach oben hindurchstreicht, absorbirt wird. Man kann auch nur mit Wasser füllen und Chlor durchleiten. E = 2·11 V., Wi = 0·2 O. für eine 30 × 23 cm grosse Zelle. Bei Kurzschluss giebt

---

1) A. P. 396342. — 2) A. P. 446727. — 3) A. P. 357646; Elektrot. Zeitschr. (1886) 7, 385; Electrician (1887) 18, 348.

eine Zelle 10 A. Das Element ist einfach und billig. Die Localaction bei offenem Strome ist praktisch gleich Null. Das Zink braucht nicht rein zu sein und nicht amalgamirt zu werden. Ortelli[1]) leitet in einen Raum, der durch zwei Kohlenplatten, die gleichzeitig als eine Elektrode dienen, und entsprechende Isolirstücke gebildet wird und die Zinkelektrode sowie Ammoniumhypochloritlösung enthält, Chlor. Ein 1·5 kg schweres Element soll bei 2·4—2·5 V. einen constanten Strom von 12—15 A. liefern. Wi = 0·5 O. Salzlösungen, die mit einem Halogen gesättigt sind, verwenden Fichet und Nodon[2]) als Depolarisatoren. Auch Pearce[3]) giebt eine der Upward'schen ähnliche Batterie an.

Pabst[4]) verwendet als Depolarisator Eisenchloridlösung oder 10%ige Eisenchloridlösung mit einem (nicht recht verständlichen) Zusatze von ¼% Borsäure (Elektroden: Kohle und Zinn) oder 8%ige Eisenchloridlösung, der ausserdem 4% Zinnchlorid und ¼% Borsäure zugesetzt sind (Elektroden: Eisen und mit Eisenoxyd präparirte Kohle). E = 1—1·2 V. Faure[5]) nimmt als Elektrolyten Eisencarbonat in Natriumchloridlösung. Eine für Grossbetrieb bestimmte Batterie wird aus etwa 25 Gruppen von je 4 Kohlenelektroden von 2 m Breite zusammengestellt, deren Zwischenräume mit Eisenkörnern gefüllt sind. An den Enden jeder Gruppe stehen Eisenplatten zur Stromabnahme. Der Zwischenraum zwischen ihnen und der nächsten Kohlenelektrode ist mit Koksstücken oder Kupferdrehspänen ausgefüllt. Der Elektro-

[1] Lum. él. (1890) 41, 622; D. P. 60806. — [2]) D. P. 44177. — [3]) E. P. 7169 1886. — [4]) D. P. 23991. — [5]) Lum. él. (1891) 41, 229; E. P. 13853/1890; D. P. 57316.

lyt ist Natriumchloridlösung. Zum Depolarisiren wird Luft in die Innenräume der Kohlenelektroden, die je aus zwei, unter sehr spitzem Winkel zusammenstehenden Platten, einer sehr porösen und einer undurchlässigen bestehen, geblasen. Die Batterie liefert 1·15 V. und 1000 A. und verbraucht für 1 elektr. P.-Stde. 1 kg Eisen.

Siebert[1]) depolarisirt mit einem Gemische äquivalenter Mengen Chromchlorid und Salzsäure. W. Schmidt[2]) mit schwach saurer Quecksilberchloridlösung unter Verwendung von Quecksilber als Anode. Auch Schanschieff[3]) verwendet Quecksilberchlorid; zwischen die Zink- und Kohle- oder Platinplatten giebt er ein Kautschukpolster.

Brom giesst Koosen[4]) auf ein dünnes, wellenförmiges Platinblech oder eine Kohlenplatte, die sich am Boden eines Meidinger'schen Elementenglases befindet, umgiebt den amalgamirten, in etwas Quecksilber tauchenden Zinkcylinder mit einem Diaphragma und stellt dies auf eine poröse Thonplatte, die auf der Verengung des Glases aufliegt. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{15}$—$^1/_{20}$). E = 1·9 V., Wi grösser als beim Grove-Element. Durch nicht zu kleine äussere Widerstände geschlossen, ist die Kette sehr constant. Warren[5]) füllt seine Bromkette mit Eisenchloridlösung. Kugel[6]) verwendet zu seinem Element, das durch einen dem primären entgegengerichteten Strom regenerirbar ist, zwei mit Zinkbromidlösung gefüllte und durch einen Heber verbundene Gefässe, in die ein Zink- und

---

[1]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 104. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 88. — [3]) Lum. él. (1887) 25, 546. — [4]) Wied. Ann. (1884) 23, 348. — [5]) Chem. N. (1887) 55, 49. — [6]) D. P. 45168.

ein mit Brom umgebener Kohlenstab, oder statt des letzteren ein Platinblech tauchen. Bei Ueberschuss von Brom ist E = 1·781 V., bei Verdünnung weniger. Auch die einfache Kette Platin und Zinkbromidlösung soll bei monatelanger Stromentnahme sehr constant sein.[1])

Jod in Zinkjodidlösung verwendet Laurie[2]) in der Kohle-Zink-Kette als Depolarisator. Er schlägt auch Jod in Cadmiumjodidlösung vor und verwendet dann statt des Zinks eine rotirende Cadmiumplatte, statt der Kohle Platin. E = 1 V. Northrup[3]) gebraucht Schwefeljodür.

Schwefel will Leblanc[4]) als Depolarisator benutzen. Er stellt einem mit Schwefelblumen umgebenen verkupferten Bleistab Zink in Natriumchloridlösung gegenüber. Verwendet man Schwefelsäure statt Salzwasser und ersetzt die von Leblanc gebrauchte Kathode aus Blei durch eine solche aus Eisen, Silber oder Platin, so findet nach Matteucci[5]) keine Depolarisation statt. Walker[6]) bedeckt die Kohlenplatte mit Schwefel und einem Theerüberzuge. Es soll Schwefelwasserstoff entstehen, der aus dem durch den Elektrolyten (Salzsäure, Natriumchlorid- oder Ammoniumchloridlösung) gebildeten Zinkchlorid Sulfid fällt. Dass letzteres auch in mineralsaurer Lösung eintreten sollte, ist nicht denkbar. Delaurier umgiebt im Zink-Eisen-Elemente das Eisen mit einer Paste aus Kalk, Schwefelblumen und Natriumchloridlösung, Savary im Zink-Kohlen-Elemente die Kohle mit einer in Schwefelpaste eingehüllten Kupfer-

[1]) El. World (1889) 13, 59. — [2]) Nature (1881) 23, 279. — [3]) J. Frankl. Inst. (1893) 135, 318. — [4]) Compt. rend. (1865) 60, 656. — [5]) Arch. de Genève, Nouv. Sér. 23, 26. — [6]) A. P. 361794; Lum. él. (1887) 25, 95.

spirale. Ein Gemisch von Schwefel und Braunstein verwendet Francken[1]).

Den im Wasserstoffsuperoxyd verfügbaren **Sauerstoff** wollen Fonvielle und Dehérain im Zink-Kupfer-Elemente zur Depolarisation benutzen. Böttger taucht in ein aussen gefirnisstes, mit Ferrisulfatlösung gefülltes Kohlengefäss einen amalgamirten Zinkcylinder. Figuier setzt dem Ferrisulfat noch Ferrichlorid zu und regenerirt sein Element durch einen Chlorstrom. E = 1·5 V. Mouthiers füllt mit Ferrosulfatlösung. Das allmählich ausfallende Ferrohydrat soll sich durch den Luft-Sauerstoff zu Ferrihydrat oxydiren und als solches depolarisirend wirken. D. Tommasi löst Mercurisulfat in einer gesättigten Natriumchloridlösung und stellt Magnesium, das er zuerst 1866 statt Zink vorgeschlagen hat, und Platin oder Kohle hinein. E = 1·7 V. Schanschieff[2]) stellt Zink und Kohle oder Platin in basisches Mercurisulfat. Eine ähnliche Kette will Böttcher[3]) verwenden. E = 1·36 V. Fitch nimmt als Elektrolyten eine Lösung von Kaliumchlorat, Natriumchlorat und Ammoniumchlorid. Setzen sich auf den Elektroden Krystalle ab, so sind sie durch Zusatz von 30 g Salzsäure pro Zelle zu lösen. Bei dem kleineren Typus ist Wi = 0·35 O. bei einem Entladestrom von 0·2 A. oder Stromschluss durch 5 O. Barrett[4]) taucht Kohle in Quecksilberbisulfitlösung, während das Zink auf Quecksilber schwimmt.

Aus Zinn und Platin in verdünnter **Salpetersäure** erhält Roberts ein starkes Element. Zaliwski und Mikorski fügen die Salpetersäure der Schwefelsäure

A. P. 364689. — [2]) Dingl. (1886) 261, 446. — [3]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 350. — [4]) Elektrotechniker (1883) 2, 24.

zu und stellen Kupfer und Kohle hinein. Eisen und Kohle in verdünntem Königswasser geben Aymonnet ein Element mit der elektromotorischen Kraft 1·1—1·3 V. Borchers[1]) füllt ein Eisenrohr mit einer Lösung von 90 Th. Natriumhydroxyd, 80 Th. Natriumnitrat und 300 Th. Natriumchlorid und hängt einen Zinkstab hinein. Gladstone und Tribe tauchen in eine 6%ige Kupfernitratlösung eine horizontal liegende Kupferplatte vollständig, eine Silberelektrode in Form einer abgeplatteten Kugel nur mit dem unteren Ende ein. Auf dieser setzt sich Kupferoxyd ab, während das Kupfer der positiven Elektrode in Lösung geht.

Fig 1.



Viel mehr Verbreitung als irgend eine dieser Ketten haben die Elemente gefunden, bei denen **Chromsäure** als Depolarisator gebraucht wird. Meist wird die Chromsäure erst im Element selbst aus Bichromat und Schwefelsäure gebildet. Zuerst wandte Poggendorff[2]) ein solches Gemisch in den Zink-Kupferketten an. Vortheilhafter lässt man in die Chromsäure eine Platte aus Kokskohle und eine $^1/_4$ so grosse aus amalgamirtem Zink tauchen. Will man ein Diaphragma anwenden, so kann man die massiven Kohlenplatten durch ein Haufwerk von kleinen Kokskohlenstücken ersetzen, in das zur Stromableitung ein Kohlenstab taucht. In Folge der grösseren Oberfläche wird die Polarisation gründlicher vermieden. Meistens gebraucht man diese Elemente jetzt

[1]) Dingl. (1887) 263, 39. — [2]) Pogg. Ann. (1842) 57, 110.

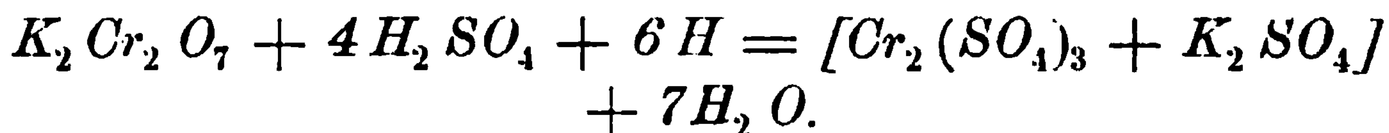
nach dem Vorgange von Grenet in Flaschenform und ordnet, wie Fig. 1 zeigt, die amalgamirte, aus der Flüssigkeit herausziehbare Zinkplatte zwischen zwei Kohlenplatten an, die durch ihre Fassungen in dem Ebonitdeckel des Gefässes befestigt sind. Eine Berührung der beiden Elektroden wird durch einen Kautschukring oder ein Hartgummiklötzchen vermieden.

E gleich nach der Schliessung 2·028 V., bleibt kurze Zeit constant und sinkt allmählich auf die Hälfte. Wi kann sich beim Gebrauche versiebenfachen. Die Chromsäure oxydirt den Wasserstoff nach folgender Gleichung:



$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,H = 6\,H_2O + Cr_2(SO_4)_3.$$

Wird an Stelle von Chromsäure Kaliumbichromat verwendet, so verläuft die Reaction folgendermaassen:



$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 + 6\,H = [Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4] + 7\,H_2O.$$

Die nothwendigen Mengen der einzelnen Bestandtheile des Elektrolyten ergeben sich aus obigen Gleichungen. Von den vielen vorgeschlagenen Mischungen werden folgende meist angewendet. Reiniger[1]) löst 50 g Chromsäure in 1 l Wasser und fügt 70 g Schwefelsäure zu. Nach Wöhler und Buff sollen zu der Lösung von 12 Th. Kaliumbichromat in 100 Th. Wasser 25 Th. Schwefelsäure gesetzt werden. Walter[2]) empfiehlt, 150 g Natriumbichromat in 250—350 g Wasser zu lösen und 250 g Schwefelsäure zuzugeben. Geringsten Zink-

---

[1]) Vgl. a. Hookogey, Lum. él. (1887) 24, 336. — [2]) Journ. prakt. Chem. (1885) 31, 527; vgl. . Selwyn Lewis Harding, Amer. Journ. of Science (1887) [3] 33, 61 und Landmann, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1888.

verbrauch und grösste Leistung der Elemente ergiebt nach Hammerl[1]) die mit 300 g Schwefelsäure versetzte Lösung von 65 g Chromsäure in 1200 g Wasser. Obgleich man bei Verwendung von Chromsäure weniger Schwefelsäure zuzusetzen braucht, die Bildung des schwer löslichen Chromalauns verhindert (siehe weiter unten) und zur Erzielung derselben Oxydationswirkung 21% weniger als an Kaliumbichromat und 11 ½% weniger als an Natriumbichromat nöthig hat, wird man sie in der Praxis kaum gebrauchen, da sie viermal so theuer als das Natriumsalz ist. Dagegen ist letzteres, das wohl zuerst von D. Tommasi angewendet worden ist, dem Kaliumsalz aus mehreren Gründen vorzuziehen. Das Natriumbichromat ist etwa ¼ billiger als das Kaliumbichromat, enthält in derselben Gewichtsmenge mehr Sauerstoff, so dass man dieselben Wirkungen mit 11 ½% weniger Salz erzielen kann und ist leichter in Wasser löslich, so dass man concentrirtere Lösungen herstellen kann. Man braucht also nicht so häufig wie bei Verwendung des Kaliumsalzes frische Lösungen nachzufüllen und kann stärkere Ströme entnehmen, ohne eine allzu rasche Abnahme der Intensität befürchten zu müssen. Schliesslich ist der Natrium-Chrom-Alaun leichter löslich als der Kalium-Chrom-Alaun, so dass sich am Boden des Gefässes keine harten Krusten absetzen und die Poren der Kohle nicht durch Krystalle verstopft werden.

Damit das Zink sich weniger abnutzt, ist es vortheilhaft, es beim Nichtgebrauche des Elementes aus dem Chromsäuregemisch herauszuheben. Die für einzelne

[1]) Elektrot. Zeitschr. (1895) 16, 469.

Elemente zu diesem Zwecke meist angewandte Construction haben wir schon in Fig. 1 versinnbildlicht. Bunsen, Baudet, Ducretet, Gaiffe, Hauck, Jarriant, Stoehrer, Tissandier, Trouvé u. A. befestigen bei grösseren Batterien die Zinkplatten an einer Welle. Eine andere, viel gebrauchte, von Keiser & Schmidt verwendete Construction zeigt Fig. 2. Aboilard, Chardin und Boisseau du Rocher haben in ihren Batterien besondere Abtheilungen angebracht, in denen die Zinkelektroden während der Ruhe stehen.

Fig 2.

Die depolarisirende Wirkung der Chromsäure unterstützt Carpantier durch automatische Circulation des Elektrolyten, ebenso Ponci (siehe weiter unten); Trouvé durch Einblasen von Luft.

Für die Zusammensetzung des Elektrolyten giebt es ausser den schon oben erwahnten (siehe S. 18) noch sehr viele Vorschriften, die aber meist kaum einen nennenswerthen Vortheil vor den gewöhnlichen bieten. Ponci[1]) löst 1 Th. Kaliumbichromat in 10 Th. Wasser und fügt 5 Th. Salzsäure hinzu. Steinmetz[2]) nimmt nach dem Vorschlage Renard's moleculare Mengen Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Salzsäure und er-

[1]) Mondes (1888) (3) 4, 589. — [2]) El. Eng N. Y. (1891) 11, 468, 544, vgl. a. Reed, ebenda S. 491, 576.

zielt damit eine grössere Dauerleistung des Elementes, Engledue[1]) auf eine Lösung von 1½ Th. Natriumbichromat in 10 Th. Wasser 2½ Th. rohe Schwefelsäure und 2 Th. rohe Salzsäure. Partz[2]) will die Ablagerung von schlecht leitendem Chromoxyd auf dem Zink, die bei den gewöhnlichen Chromsäure-Elementen trotz des Ueberschusses an Schwefelsäure eintritt, vermeiden, indem er als Elektrolyten eine Lösung von 15 Th. Ammoniumbichromat und 15 Th. Zinkchlorid in 100 Th. Wasser verwendet. Es scheidet sich dann auf dem Zink olivengrünes Chromzinkoxychlorid ab, das leicht zu Boden fällt. Die Kohle ist zur besseren Circulation der depolarisirenden Flüssigkeit mit 10—12 Längsschlitzen versehen. Das Zink wird durch Eintauchen in ein mit Quecksilber gefülltes Gläschen stets amalgamirt erhalten. Die elektromotorische Kraft beträgt nach Du Moncel und Hospitalier 1·45 V., der Widerstand 2 Ohm. Partz[3]) führt auch feste Sulfochromsäure in das Element ein, und zwar durch eine rechts senkrecht stehende Glasröhre. Am Boden des Batterieglases liegt eine flache, zur Vergrösserung der Oberfläche mit kegelförmigen Löchern versehene Kohlenplatte, von der ein Kohlenstab durch den Deckel der Zelle als ein Pol geht. Das Zink steht entweder in Cylinderform senkrecht und ist dann von einem Diaphragma umgeben oder liegt, ohne durch ein Diaphragma geschieden zu sein, in Plattenform ebenfalls horizontal. Der Elektrolyt besteht aus einer wässerigen Lösung von Magnesiumsulfat oder besser von Kochsalz. Soll das Element gebraucht werden, so füllt man die Sulfochromsäure in die Glasröhre ein.

E. P. 4781/1891. — [2]) Lum. él. (1886) 3, 168. — [3]) C.-Sch. 55.

Sie löst sich dann allmählich auf und verbreitet sich über die Kohlenplatte. Lässt die Wirkung der Zelle nach, so hat man nur Sulfochromsäure nachzufüllen. E anfangs = 2·08 V., nach einstündigem Schluss durch 1 O. 1·85 V., erholt sich rasch und steigt wenige Minuten nach dem Oeffnen des Stromkreises wieder auf 2 V. Wi = 0·82 O.; J = 1·04 A.

Putot löst 30 Th. Kaliumchlorochromat (erhalten durch Zusammenschmelzen von 17 Th. Kaliumbichromat mit 9 Th. Kaliumchlorid) und 100 Th. Natriumbisulfat in 500 Th. Wasser.

Ebenfalls die Bildung von Chromalaun verhindern will Kusmin[1]) in seiner Diffusionsbatterie durch Trennung der Schwefelsäure von der Kaliumbichromatlösung durch ihre verschiedenen specifischen Gewichte. Die vier Kohlenplatten des einen Pols tauchen nur bis zu $^2/_3$ der Tiefe in das Gefäss, während der durch sie hindurch gehende Zinkstab bis zum Boden reicht. Ueber Schwefelsäure von 15^0 Bé. wird 6—7$^0/_0$ige Kaliumbichromatlösung geschichtet. Das Element soll[2]) in Russland viel benutzt werden und bei 20×15 cm Grösse und 176 cm^2 Zinkoberfläche in 13 Stunden 36 A.-Stunden bei 48 g Zinkverbrauch liefern.

Um den Elektrolyten leicht transportirbar zu machen, mischt ihn Loiseau aus festem Kaliumbichromat und Kaliumbisulfat.

Voisin und Drosnier lösen 100 Th. Kaliumsulfat in 400 Th. Schwefelsäure und fügen 170 Th. Ka-

---

[1]) D. P. 48867. — [2]) Lum. él. (1890) 35, 483; El. Eng. N. Y. (1891) 12, 360.

liumbichromat zu, oder [1]) mischen 83·33 Th. Wasser, 4·5 Th. Kaliumbichromat, 9·83 Th. Schwefelsäure und 2·33 Th. Natriumsulfat. Delaurier [2]) löst 18 Th. Kaliumbichromat in 200 Th. Wasser und fügt 42 Th. Schwefelsäure zu, oder er verwendet auf 400 Th. Wasser 45 Th. Kaliumbichromat, 90 Th. Schwefelsäure, 40 Th. Natriumsulfat und 40 Th. Ferrosulfat. E = 1·162 V., Wi etwa viermal so gross als im gewöhnlichen Chromsäureelemente. A. Clark [3]) schlägt Kaliumbichromat, Ferrosulfat, Natriumchlorid, Schwefelsäure und Wasser vor. Chutaux [2]) lässt eine Lösung aus 100 Th. Kaliumbichromat und 50 Th. Mercurisulfat in 1500 Th. Wasser, der 200 Th. Schwefelsäure zugefügt sind, durch eine Sandschicht tropfen, die das Zink umgiebt. Egger [4]) fügt zu der Lösung von 25—50 g Kaliumbichromat in 200 cm^3 Wasser 200 cm^3 Schwefelsäure und 100 cm^3 Salpetersäure, Swan [5]) zur Lösung von 2 Th. Chromsäure in 5 Th. Wasser 5 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure, Schlesinger [6]) zu einer Mischung von 600 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·8 und 350 g Wasser 60—80 g Chromsäure und 600 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36 unter Erwärmen. Johnson [7]) schichtet über eine Mischung aus Calciumchromat und Schwefelsäure Salpetersäure. Roberts setzt den Elektrolyten aus Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid zusammen. Reed [8]) verwendet die Lösung eines Gemisches von Chromsäure und Am-

---

[1]) Bull. de la Soc. d'Encour. 1873, 114. — [2]) Ib. 1871, 113; vgl. a. Ducretet, Mondes (1878) 46, 307. — [3]) E. P. 8799/1891. — [4]) Centralbl. El. (1883) 5, 424. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1889) 10, 578. — [6]) E. P. 18477/1891. — [7]) A. P. 522836/1894. — [8]) E. P. 13807/1890.

moniumchlorid, Müthel[1]) von Chromsäure und Ammoniumbisulfat. Um Zink und Chrom als Phosphate zurückgewinnen zu können, werden noch saure Phosphate oder Phosphorsäure zugesetzt.

Bei Verwendung von Platin statt Kohle kann das Element nach Beobachtungen Konstantinoff's nicht so viel Strom liefern und büsst an Kraft ein. Deshalb dürfte der Vorschlag Byrne's, als negative Elektrode ein dünnes Platinblech zu nehmen, das zur Verringerung des Widerstandes auf einem Bleiblech und mit diesem zusammen auf einer Kupferplatte befestigt ist, ziemlich werthlos sein. Damit stimmen die Angaben Renard's[2]) nicht überein, der in einer Lösung gleicher Theile Chromsäure und Salzsäure einen dünnen, nicht amalgamirten Zinkstab und ein ihn umgebendes platinirtes Silberblech von 0·1 mm Dicke anordnet. Er will[3]) 1·2 V. Klemmenspannung pro Zelle und durch eine Batterie aus 36 Zellen von 3 $\times$ 30 cm Grösse 2 Stunden lang eine Arbeit von 200—250 W. erhalten haben. Das Element ist sehr leicht.

Eisenmann[4]) stellt Zink und Kohle in eine Lösung von 30 g Natriumwolframat und 5 g Natriumphosphat in 350 cm^3 Wasser, die mit etwas Schwefelsäure versetzt ist. E und Wi entsprechen denen bei Chromsäureelementen. Duchemin[5]) verwendet als Elektrolyten Pikrinsäurelösung.

Man kann auch die Polarisation dadurch vermindern, dass man einen Elektrolyten nimmt, der bei der Zersetzung

[1]) D. P. 62210. — [2]) D. P. 50889. — [3]) Bull. intern. de l'él. 1888, 90; Dingl. 270, 187. — [4]) D. P. 87832. — [5]) Compt. rend. (1867) 64, 760.

keinen Wasserstoff liefern kann, oder dass man statt der Wasserstoff- eine Metallabscheidung bewirkt.

Auf dem ersten Princip beruht das Element von Broglio, der Zink und Kohle in eine concentrirte Lösung von Kalium- oder Natriumbisulfit tauchen lässt. Die elektromotorische Kraft soll nach dem Erfinder ungefähr dieselbe sein wie die der Chromsäureketten, seine Lebensdauer viel grösser. Dies erscheint unmöglich, da sich das Zink selbst bei offenem Element in der Bisulfitlauge löst.

Warren de la Rue[1]) verwendet Zink und Kupfer in Kupfervitriollösung, Kemp[2]) und Wheatstone[3]) ersetzen das Zink durch sein Amalgam. Fyfe[4]) bringt Zink und Eisen in eine Lösung von Kupfersulfat, Kaliumnitrat und Natriumchlorid, Desbordaux[5]) Kupfer und Zink in eine Lösung von Kupfersulfat und Zinksulfat, die mit Schwefelsäure versetzt ist. Erhard und Vogler[6]) ersetzen das Kupfer durch Blei, das sich natürlich bald verkupfert. Obgleich die Polarisation bei diesen Elementen vermindert ist, sind sie doch nicht zu empfehlen, da sich das Zink selbst bei offenem Strom mit Kupfer bedeckt und durch die Wirkung des neu entstandenen Elementes schnell gelöst wird. Die von Osann[7]) vorgeschlagene Kette: Zink und amalgamirtes

---

[1]) Phil. Mag. (1837) 10, 244; Pogg. Ann. 40, 628. — [2]) Edinb. J. 1828. — [3]) Phil. Transact. 1843, 309; Pogg. Ann. 62, 511. — [4]) Phil. Mag. (1837) [3] 11, 145; Pogg. Ann. 43, 228. — [5]) Institut 1844, 258; Mech. Mag. 41, 257. — [6]) Bull. de la Soc. intern. des Electr. (1886) 3, 66; Wied. Beibl. 10, 240. — [7]) Würzb. Verh. (1848) 6, 62.

Zink in Zinksulfatlösung zeigt eine elektromotorische Kraft von nur etwa 0·14 V. Lobstein füllt die Zink-Kupfer-Kette mit einer Lösung von 4 Th. Bleiacetat und 4 Th. Natriumchlorid in 10 Th. Wasser, die mit 10 Th. Schwefelsäure versetzt wird (dabei bildet sich doch ein Niederschlag von Bleisulfat!).

c) Elemente mit festen oder breiförmigen Depolarisationsmassen.

Bei einigen dieser Elemente ist die depolarisirende Substanz in dem Elektrolyten etwas löslich. Diese kann man deshalb auch schon als Ketten mit zwei Elektrolyten betrachten.

Geschmolzenes **Silberchlorid** schlug zuerst M. Davy[1]) vor. Fast gleichzeitig mit ihm verwandte es Niaudet. Aber erst Warren de la Rue und H. Müller[2]) brachten das Element in eine brauchbare Form. Durch den paraffinirten Kork eines Glascylinders von 13 cm Höhe und 3 cm Durchmesser geht ein unamalgamirter oder auch amalgamirter Zinkstab. Er hat eine obere Durchbohrung, durch die, von einem konischen Stift gehalten, ein Silberdraht gesteckt ist, der den positiven Pol eines zweiten Elementes bildet. Zwischen Kork und Glas festgeklemmt ist ein in letzteres ragender Silberdraht von etwa 15 cm Länge und 0·7 mm Durchmesser, der von einem 64 mm langen und 6·5 mm dicken Cylinder aus geschmolzenem Silberchlorid umhüllt ist. Ein darum angeordneter Pergamentpapier-Cylinder verhütet eine zufällige Berührung der Elektroden. Durch eine für gewöhnlich verschlossene Oeffnung im Kork wird Natrium-

---

[1]) Ann. télégraph. 1860, janv.-févr. — [2]) Compt. rend. (1868) 67, 794; (1875) 81, 686, 746.

chlorid- oder Ammoniumchloridlösung (25 g auf 1 l Wasser) eingefüllt. Statt des geschmolzenen Silberchlorids schlug E. Becquerel pulverförmiges vor. Hathaway[1]) hält den Silberchloridblock durch Silberscheiben am Drahte fest und schliesst ihn in eine Zinkbüchse ein. Aehnlich verfährt Allison[2]). Hard[3]) versieht den ebenso befestigten Block mit tiefen ringförmigen Nuthen, überzieht ihn mit porösem, mit Kohle getränktem Materiale und schliesst ihn in ein Gefäss aus nicht leitendem Stoffe ein, das innen mit Zink überzogen ist. Fink[4]) hüllt das Silberchlorid in dünnes Silberblech ein oder umwickelt mit Silberdraht. Letzteres thut auch Barrett[5]). Hard und Connet[6]) umkleiden den mit Silberchlorid umgossenen Silberdraht unter Umständen noch mit Kohle und verwenden das Zink als äusseres Gefäss. Pincus[7]) füllt Gläschen von 20 cm Länge und 2 cm Weite bis auf etwa 4 cm vom oberen Rande mit verdünnter Schwefelsäure oder Kochsalzlösung, bringt auf den Boden des Glases einen Tiegel (oder einen oben mit Guttaperchapapier umgebenen Draht) aus chemisch reinem Silber von etwa 9 cm^2 Oberfläche, der mit pulverförmigem Silberchlorid gefüllt ist, und löthet an den von diesem abgehenden isolirten Kupferdraht die aus einem Stabe von ebenfalls etwa 9 cm^2 Oberfläche bestehende amalgamirte Zinkelektrode eines anderen Elementes an, die sich in dem das Glas verschliessenden Korke auf- und abschieben lässt. Gaiffe[8]) verwendet als Elektrolyten 5%ige Zinkchloridlösung, die man auch

[1]) A. P. 454598. — [2]) Lum. él. (1890) 38, 329. — [3]) A. P. 457116. — [4]) A. P. 434593. — [5]) A. P. 403451. — [6]) E. P. 11560/1891. — [7]) Pogg. Ann. (1868) 135, 167. — [8]) Vgl. a. Clarke Polyt. Notizbl. (1884) 39, 49.

von Papier aufsaugen lassen kann, von Scheliha[1]) bei allen Elementen, die als Depolarisator Silber- oder Bleichlorid oder Kupfer- oder Quecksilberchlorür haben, eine 5—15%ige neutrale Lösung der Sulfate des Zinks oder elektropositiverer Metalle.

Scrivanow[2]) umgiebt das Silberchlorid, in dem ein Kohlenprisma steht, mit Asbestpapier und erzielt beim Gebrauche von Kalilauge (75:100) eine elektromotorische Kraft von 1·45—1·50 V. Die Kalilauge kann durch 30—40%ige Natronlauge ersetzt werden. Ein 100 g schweres Element hat eine Capacität von 1 A.-Std. Ein Element, das 700 g Zink und 2·500 g Silberchlorid enthält, kann 25 Stunden lang ununterbrochen eine Arbeit von 180.000 kg-m leisten. Root[3]) umgiebt einen in Mineralfiber eingepackten Silberchloridstab mit einem Zinkcylinder und füllt das Element mit kaustischer Lösung. Ein Gemenge von Silber- und Quecksilberchlorid hat A. Schmidt[4]) als Depolarisator vorgeschlagen; als Kathode verwendet er Zink-Antimon-Quecksilber-Legirung. Liebert[5]) benutzt als Erregerflüssigkeit eine Lösung von 12—20 Th. Zinksulfat und 1—6 Th. Quecksilberchlorid oder -chlorür in 100 Th. Wasser unter Zusatz von 2—10 Th. Schwefelsäure. Diese Elemente polarisiren sich bei Entnahme nicht zu dichter Ströme nicht und liefern nach G. A. Liebig[6]) einen constanteren Strom als Chromsäure-Tauchelemente. Wi = 4·3 O. E = 1·03—107 V., bei Ersatz des Silberchlorids durch das Bromid 0·908, durch das Jodid 0·758 V.;

[1]) D. P. 62178. — [2]) Dingl. (1883) 248, 178. — [3]) A. P. 470792. — [4]) D. P. 51160; vgl. a. Liebert, Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 35. — [5]) D. P. 48498. — [6]) El. Rev. (1891) 19, 31.

mit Zinkchlorid 1·01 V., mit Zinksulfat 1·16 V., mit Kalilauge 1·64 V.

Quecksilberchlorür-Paste als Umhüllung der Kohlenelektrode wandte Héraud[1]) an. Hat man als Elektrolyten eine mit $^1/_{10}$ Vol. Ammoniak versetzte Ammoniumchloridlösung, so beträgt E anfangs 1·45 V., nach 6 Monaten 1·075 V. Zinkjodid als Elektrolyt giebt nach Mc Leod[2]) 0·7 D. Das Normal-Element von H. v. Helmholtz ist später beschrieben.

Quecksilberchlorid ist von Fitch als Depolarisator verwendet worden. Es umgiebt auch die vom Zink durch Diaphragma getrennte Kohle in dem Elemente von Hussey[3]).

Mit **Bleichlorid** getränkte Papierscheiben verwandte M. Davy zusammen mit Weissblech und Zink zum Aufbau einer Säule; E < 1 D. Blei in Bleichlorid gebrauchten Piertot[4]) und de Sainte-Marie[5]).

Platner[6]) stellt Zink in Kaliumferro- oder -Ferricyanidlösung und verwendet als Gegenelektrode z. B. Kupferdrahtgeflecht, das mit Kupferferricyanid überzogen ist. Bei der Thätigkeit des Elementes bildet sich einerseits Zinkferrocyanid, andererseits wird Kupferferrocyanid unter Bildung von Kaliumferricyanid zu Kupfer reducirt. Die Kathode kann auch eine andere sein.

Wichtiger als die eben aufgezählten Chlorid- und Cyanidketten sind die Elemente, die als Depolarisator eine leicht reducirbare Sauerstoffverbindung enthalten.

[1]) Compt. rend. (1879) 88, 124. — [2]) Nature 20, 260. — [3]) A. P. 414220, 414318. — [4]) Compt. rend. (1873) 77, 667. — [5]) Bull. de la Comp. Intern. des Teléphones (1884) 3, 155; Wied. Beibl. 9, 128. — [6]) D. P. 81494 u. 82100/1895.

Besondere Beachtung verdienen die **Kupferoxyd-Elemente**, da der reducirte Depolarisator schon durch Stehen an der Luft, schneller durch Rösten oder durch einen Gegenstrom wieder Sauerstoff aufnimmt. Zuerst schlug Denys (1870) die Verwendung von Kupferoxyd in dem mit Diaphragma versehenen Element Zink-

Fig. 3.

Fig. 4.

Kupfer-Schwefelsäure vor. Aber erst F. de Lalande und G. Chaperon[1]) gaben dem Element eine einigermaassen brauchbare Form. Auf dem Boden eines Batterieglases, das $15^1/_2$ cm Höhe und $10^1/_2$ cm Durchmesser besitzt, steht als negative Elektrode ein Eisencylinder *A* (siehe Fig. 3), in dem sich Kupferoxyd *B* befindet. Zur Stromableitung ist ein Kupferdraht angenietet. Der positive Zinkstab ist zu einer Spirale *D* ge-

[1]) Compt. rend. (1888) 97, 164.

rollt, oben (bei *G*) zum Schutze gegen die Einwirkung des Elektrolyten mit einem Kautschukschlauch überzogen. Als Elektrolyt dient eine 30—40%ige Kalilauge, auf die man zur Absperrung der Luftkohlensäure eine Schicht von schwerem Mineralöl giesst. Natronlauge ist weniger empfehlenswerth, da ihre Salze zu leicht am Glase emporklettern.

Nach d'Arsonval[1]) ist E = 0·9 V., nimmt bei längerem Gebrauch etwas ab, bleibt dann aber sehr lange constant auf 0·8 V.; Wi = 0·4 O. Eine nur räumlich anders geordnete Modification des Lalande-Elementes gab Woodward[2]) an.

Eine grössere Capacität (540 A.-St. bei 12 A. Entladestromstärke) zeigt das Element in der von Mix und Genest abgeänderten Form (siehe Fig. 4). Vom Ebonitdeckel, der zum Auslass der Gase mit einem sich nur durch Druck von innen öffnenden Gummiventil versehen ist, hängt die Zinkelektrode *Z* herab, die aus 3 mm starkem, zur Spirale gewickeltem Blech besteht. Der Deckel ist, um die Luft abzusperren, durch Flanschen und Schrauben dicht auf dem gusseisernen, bombenförmigen Gefässe *G* befestigt, an dessen Boden sich Kupferoxyd *O* befindet.

Eine ganz ähnliche Construction beschreibt Nebel[3]). E anfänglich 0·897 V.; fiel bei je 5stündiger Schliessung pro Tag auf 0·5—0·4 V., nach 15 Minuten langer Oeffnung wieder 0·7—0·5 V.

[1]) Lum. él. (1883) 9, 533; Wied. Beibl. 8, 44. — [2]) A. P. 379551 u. 379552/1887. — [3]) Exner's Rep. (1886) 22, 711; s. a. van der Ven, Arch. du Musée Teyler (1885) [2] 2, 97; Wied. Beibl. 10, 116.

Eine grosse Entladestromstärke giebt auch das Trogelement nach F. de Lalande und G. Chaperon, bei dem die Zinkplatte horizontal und parallel zu dem mit Kupferoxyd bedeckten Boden eines flachen viereckigen Kastens aus Eisenblech angebracht ist. Wi sehr klein. Die Kalilauge wird gut und schnell ausgenutzt. Dem an der ganzen Innenseite des Eisengefässes entwickelten Wasserstoff wird viel mehr Kupferoxyd geboten als bei den früheren Constructionen.

Alle diese Elemente zeigen aber den Uebelstand, dass der Contact des pulverförmigen Kupferoxyds mit dem Eisen nicht innig genug ist, und vor Allem auch den, dass das reducirte schwammförmige Kupfer sich nur schwierig durch längere Röstung wieder oxydiren lässt.

Diese Nachtheile hat man dadurch zu umgehen gesucht, dass man das fein gepulverte Kupferoxyd mit 5—10% Magnesiumchlorid zu Platten formte und diese in eisernen Formen erhitzte. Die Platten *B* (siehe Fig. 5) werden durch Gummibänder an Eisenbleche *A* angepresst. Durch den luftdicht schliessenden Deckel *K* geht der mit einem Kautschukschlauch *G* überzogene Zinkstab *V*. Die Einfüllöffnung *H* wird durch ein einfaches Bunsen'sches Kautschukventil verschlossen. Wegen der geringen Oberfläche der Zinkelektrode wird der innere Widerstand nicht unbeträchtlich sein. Nach einem anderen Vorschlage de Lalande's[1]) sollen dauerhafte und poröse Platten dadurch erzielt werden, dass man ein aus feuchtem Kupferhammerschlag und 4—5% Thon oder 6—8% Theer zusammengepresstes Gemenge auf

[1]) Compt. rend. (1891) 112, 1243.

600—700 Grad oder zur Rothgluth erhitzt. Edison[1]) comprimirt geröstete Kupferdrehspäne durch einen Druck von 300 Atmosphären.

Aber auch diese Platten sind nur schwierig wieder zu laden. Dagegen gelang es E. Böttcher[2]) 1893 durch Behandlung mit verschiedenen, geheim gehaltenen Chemi-

Fig. 5.

kalien in Eisenblechtopfen compacte poröse Böden aus Kupferoxyd herzustellen, die nach der Reduction sich leicht durch Aufsaugen des Luftsauerstoffes regeneriren. Das Zink wird amalgamirt und mit elektrolytisch niedergeschlagenem Zink uberzogen. Als Elektrolyt dient Natronlauge (250 : 1000), die mit einer Schicht Paraffinöl

[1]) El. Eng. N.-Y (1890) 9, 15; Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 377; vgl. El. World (1889) 14, 365, 369. — [2]) Elektr. Zeitschr. 1892, 205. 316.

bedeckt wird. E = 0·85 V., Wi = 0·05 O., Capacität 20 A.-St.

Neuerdings[1]) wird statt des Eisengefässes ein Glasgefäss angewendet und das Kupferoxyd zu Platten geformt, von denen 2 zwischen 3 gut amalgamirten Zinkplatten aufgehängt werden. Elektrolyt: 120 g Natriumhydroxyd in 1·5 l Wasser. Eine andere Abänderung des Lalande-Elementes gab Rovelli[2]) an.

Fig. 6.

Praktisch recht brauchbare Elemente sind die nach ähnlichem Principe von Umbreit & Matthes construirten »Cupron-Elemente«. In einem viereckigen Glaskasten (siehe Fig. 6), der oben geschliffen und mit einem Hartgummideckel verschlossen ist, befinden sich zwei amalgamirte Zinkplatten und dazwischen die poröse Kupferoxydplatte. Das Gefäss ist mit einer Lösung von 15—18% technisch reinem Aetznatron in weichem Wasser gefüllt. Kalilauge wäre aus den oben (siehe S. 32)

[1]) Elektr. Zeitschr. (1893) 14, 686. — [2]) Riv. scient. indust 22, 126; Wied. Beibl. 1891, 44.

angeführten Gründen wohl vorzuziehen. Doch kann man auch die billigere Natronlauge verwenden, wenn man den Rand des Gefässes und die Durchführungen durch den Hartgummideckel mit Paraffin oder Paraffinöl bestreicht. Die Platten müssen von der Flüssigkeit voll-

Fig. 7

ständig bedeckt sein. Bei langerem Gebrauche muss die Lauge durch eine 2—3 mm hohe Schicht von reinem Paraffinöl vor der Kohlensäure der Luft geschützt werden.

E beträgt anfangs 1·0—1·1 V.; sobald die durch Occlusion von Sauerstoff in der Kupferoxydplatte verursachte Ueberspannung verschwunden ist, 0·85 V. Diese Spannung hält sich, ähnlich wie beim Accumulator, sehr

lange, fällt aber, wenn das Oxyd reducirt und die Natronlauge mit Zinkoxydnatron gesättigt ist, um 30—40%. Fig. 7 zeigt die Entladungscurven bei starkem, Fig. 8 bei schwachem Strome.[1]) Ist das Element entladen, so werden die Platten herausgenommen, mit Wasser

gelegen, so ist das Element einige Zeit kurz zu schliessen, um vollen Strom zu erhalten.

Umbreit & Matthes bringen 4 Typen Cupron-Elemente mit folgenden Constanten in den Handel:

Type	I.	II.	III.	IV.
Stromabgabe normal in A. . .	1	2	4	8
Stromabgabe maximal in A. .	2	4	8	16
Capacität i. A.-St.	40—50	80—100	160—200	350—400
Innerer Widerstand in O.	0·06	0·03	0·0015	0·00075
Anzahl der »Cupron-Platten« .	1 (120×100)	1 (150×150)	2 (150×150)	2 (200×200)

Eine Abart des Lalande-Elements, bei der das mit Oxyd bedeckte Kupfer und das Zink durch einen als Diaphragma dienenden Kohlencylinder getrennt sind, bringt nach den Vorschlägen Hertel's[1]) die Gesellschaft »Herkules« in den Handel. Vorzüge vor dem Cupron-Element scheinen diese »Starkstrom-Elemente« nicht zu besitzen. Wi = 0·15—0·40 O. Gordon[2]) füllt den Raum zwischen den durchlochten Wandungen eines doppelwandigen Hohlcylinders aus Zinkblech, der in einem dicht verschlossenen, mit Natronlauge gefüllten Gefässe hängt, mit granulirtem Kupferoxyd. Das Zink

[1]) D. P. 72013; A. P. 519330/1894. — [2]) A. P. 536762/1895.

befindet sich im Innenraum. Grezel nimmt zwei gleichartige Elektroden aus Kupfer oder Kohle und umgiebt die negative mit Kupferoxyd, die davon durch ein Diaphragma getrennte positive mit angesäuertem Wasser. Um die negative hat er auch gelöschten Kalk geschichtet. Einen kleinen inneren Widerstand will v. Alten[1]) durch Anwendung einer Lösung von Seesalz, Alkalihypochlorit und -Carbonat als Elektrolyten und durch geringen Abstand der Elektroden erzielen; diese bestehen einerseits aus Zink, andererseits aus einem in Kupfergaze eingeschlossenen Gemenge von Kupferoxyd und Kohle. Bei der Abänderung des Lalande-Elements von Roberts[2]) ist als Depolarisator eine Mischung aus Kupferoxyd, -Hydroxyd und -Carbonat, als Erreger eine chlorhaltige Flüssigkeit angewendet. Die Bildung von Carbonaten in den Alkalilaugen hindert Stchetline[3]) durch einen Wasserverschluss.

Sehr poröse Kupferoxyd-Elektroden stellt Heil[4]) folgendermaassen her: Ein mit Kupfer legirtes Silberblech wird durch wiederholtes Auftragen von Schwefel und Erhitzen bis zum Schmelzen des letzteren ganz oder theilweise in die Sulfide übergeführt. Diese werden in Stab-, Cylinder- oder Plattenform gegossen und, nachdem zur Stromzuleitung an einem Ende ein glühender Silberdraht oder -Streifen, oder auch ein mit Silber überzogener Kupferdraht eingeschmolzen ist, in Ammoniumchloridlösung mit einer amalgamirten Zinkplatte unter Zwischenschaltung eines entsprechenden Widerstandes so lange verbunden, bis die Stromentwicklung nahezu

[1]) D. P. 55781. — [2]) A. P. 386149. — [3]) Rev. intern. de l'él. (1888) 7, 277. — [4]) D. P. 82013.

aufhört. Die reducirten, sehr porösen Metalle werden nun gewaschen und getrocknet, wobei sich das Kupfer oxydirt. Ein Element, das aus solcher Elektrode und Zink in Ammoniumchloridlösung besteht, soll E = 1·3 V. zeigen und auch als Secundär-Element zu empfehlen sein.

Quecksilberoxyd gebraucht Gouy in seinem Normal-Elemente (siehe später) und Aron[1]) als Depolarisator. Scrivanow kocht es mit Ammoniumchloridlösung, schmilzt es mit etwas Quecksilberchlorid zusammen, bringt eine Paste aus diesem Gemenge und Zinkchloridlösung auf Kohle, und legt Löschpapier und Zink darüber. E = 1·6 V.

Bleioxyd, mit dem eine Bleiplatte bedeckt ist, Zink und Ammoniumchloridlösung verwenden Eldridge und Morgan (1881). Gaiffe hat schon früher (1872) Mennige statt Bleioxyd benutzt und E = 0·5—0·6 V. erhalten. Bleiglätte oder Mennige gebraucht auch Baron.[2]) als Depolarisator. Die nicht minder für Secundär-Elemente verwendbare Elektrode Girard's[3]) besteht aus 75 Theilen Bleiglätte, 15 Theilen Kohle und 10 Theilen Theer.

Aus **Antimonoxyd** und Kohle bildet Caball[4]) die positive Elektrode.

Mit **Eisenoxyd**, das durch Fällung erhalten ist und mit Koks vermischt wird, umgiebt Clamond die Kohlenelektrode und trennt davon durch einen Thon-

---

[1]) Centralbl. El. (1884) 9, 54. — [2]) Tel. J. a. El. Rev. (1890) 26, 208; Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 198. — [3]) El. World (1892) 20, 342. — [4]) A. P. 489522.

cylinder das in Ammoniumchloridlösung stehende Zink. Brémond ersetzt letzteres durch ein Eisendrahtgewebe, lässt das Diaphragma weg und nimmt als Elektrolyten Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeiten.

Bleisuperoxyd als Depolarisator empfahl, ebenso wie Mangansuperoxyd, Wheatstone (1843). In demselben Jahre stellte de la Rive[1]) mit seiner Verwendung eine Kette her, indem er Bleisuperoxyd um Platin in einem Thoncylinder feststampfte und als Lösungselektrode amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure verwandte. Nach Untersuchungen von Beetz[2]) ist E = 2·4 V., nach $^1/_2$ Stunde Stromschluss durch 500 Q.-E. 2·25 V., nach 10 Minuten Kurzschluss 1·54 V., nach $^1/_2$ Stunde 1·40 V., nach 5 Minuten langem Oeffnen wieder 2·16 V.; beim Gebrauch von Eisen statt Zink 1·73 V. Durch das entstehende Bleisulfat wird aber der innere Widerstand des Elements, der an und für sich nicht klein ist, bald so bedeutend, dass es unbrauchbar wird. Vermindern will Ossipowitsch den inneren Widerstand durch Mengen des Bleisuperoxyds mit Graphit. Er soll dann 1·25 O., E = 1·35—1·8 V. sein. Tatlow[3]) bedeckt eine Bleiplatte mit Superoxyd, das durch Einwirkung von Chlorkalkwasser auf Bleiglätte oder Mennige erhalten ist. Laurent, Cély und Finot[4]) pressen in die Löcher eines Bleirahmens oder einer -Platte Bleisuperoxyd unter einem Drucke von etwa 150 kg pro Quadratcentimeter ein. Um es besser zu-

---

[1]) Arch. de l'Électr. (1843) 3, 112. — [2]) Münch. Akad. Ber., phys. Cl. 1873, 89; Pogg. Ann. (1873) 150, 535. — [3]) El. Eng. N.-Y. (1890) 9, 352. — [4]) E. P. 4190/1892.

sammen. zu halten, können ihm 4% mit Schwefelsäure oder concentrirter Natrium- oder Magnesiumsulfatlösung gemischte Bleiglätte zugefügt werden. Oster[1]) rollt eine mit dem Superoxyd bedeckte Bleiplatte unter Zwischenfügen eines Flanelllappens zu einer Spirale zusammen. E. O. Keenan verwendet Kohle, die mit Bleisuperoxyd umkleidet ist, und Zink in verdünnter Schwefelsäure. E = 2·2 V. Leitner[2]) presst innen an einen von Celluloid umgebenen Kohlencylinder ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Kohlenstaub an. In der Mitte dieses Gefässes befindet sich über einem Kautschukkern eine mit chemisch reinem Zink bedeckte Bleiröhre. Der Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure. Die Kette kann auch als Trockenelement und als Akkumulator gebraucht werden. D. Tommasi und Radiguet[3]) bringen auf den Boden eines rechteckigen Porzellangefässes eine mit einer Paste von Bleisuperoxyd umgebene Kohlenplatte, darüber ein Blatt Pergamentpapier und darauf eine andere Kohlenplatte, die mit Stücken Retortenkohle bedeckt ist. Das Gefäss wird mit Natriumchloridlösung gefüllt. Bei einer anderen Construction[4]) umhüllen sie einen mit Bleisuperoxyd bekleideten Kohlenstab mit einem Leinwandsäckchen, stellen ihn in einen durchlöcherten Kohlencylinder und füllen den Zwischenraum zwischen diesem und dem Glasgefäss mit Stücken Retortenkohle. Bis zur Hälfte ist das Gefäss mit concentrirter Natriumchloridlösung gefüllt. Um das Verdunsten des Wassers zu hindern, giebt man Calciumchlorid in die Lösung und bedeckt damit auch die

---

[1]) Chem. Centralbl. (1881) 12, 127. — [2]) E. P. 18038/1895. — [3]) Compt. rend. (1884) 99, 129. — [4]) Cosmos (1885) 9, 236.

Kohlenstücke. E = 0·6—0·7 V. Die Kette polarisirt sich bei andauerndem Gebrauche schnell, gestattet aber lange intermittirende Benutzung. Roberts verwendet gleichfalls Natriumchloridlösung als Elektrolyten. In dieser löst sich Bleichlorid auf und würde dann bei Stromschluss sich auf dem Zink niederschlagen, wodurch das Element unbrauchbar gemacht werden würde. Um dieses zu verhindern, wird dem Elektrolyten zur Bildung von unlöslichem Bleichromat etwas Natriumbichromat zugesetzt. E = 1·80 V., Wi sehr gross.

Kali- oder Natronlauge verwendet Scrivanow[1]) als Elektrolyten. Die Anode besteht aus Blei, Kohle oder einem ähnlichen Materiale, das mit Bleisuperoxyd oder Mennige bedeckt ist und von Pergamentpapier umhüllt wird. Aehnlich packt Newton[2]) in das Bleisuperoxyd eine Eisen- oder Kupferplatte ein. E = 0·75 bis 0·69 V. bei 3·45 A., nach 165 Stunden = 0·59 V. bei 1·99 A. Wi = 0·87, nach 103 Stunden = 0·133 O.

Zur Herstellung des Bleisuperoxyds macht man ein Gemenge von Mennige und Kaliumpermanganat mit Salzsäure zu einer Paste an, mit der man in einer Form die Kohle umgiesst, worauf bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Besser erzeugt man das Bleisuperoxyd erst durch den Strom selbst,[3]) ähnlich wie bei den Akkumulatoren. Eine aus so hergestellten Platten aufgebaute Säule beschreibt Donati[4]). Für die »Lithanod-Elemente«[5]) werden Platten von 80 × 90 bis 100 × × 190 cm Oberfläche und 3·2—4·8 cm Dicke aus Blei-

[1]) E. P. 15068/1887. — [2]) Electrician London (1887) 19, 126. — [3]) Elektr. Zeitschr. (1886) 7, 346. — [4]) Mem. di Bologna [4] 8, 357; Wied. Ann. Beibl. 13, 169. — [5]) Electrician 27, 691.

glätte, die mit Ammoniumsulfatlösung angerührt ist, gepresst und in Magnesiumsulfatlösung durch einen schwachen Strom formirt. E gegen Zink in verdünnter Schwefelsäure anfangs = 2·5 V.

Mangansuperoxyd hat nach dem Vorgange G. Leclanché's[1]) als Depolarisationsmittel grosse Verbreitung

Fig. 9.

gefunden. Am besten verwendet man den seidenartigen, graphitglänzenden Pyrolusit von nadelartigem Gefüge, der von aller Gangart befreit ist. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, wird er grob gepulvert und mit grobem Pulver von Retortengraphit gemengt.[2]) Dieses Gemisch

[1]) Mondes (1868) 16, 532; Dingl. (1867) 186, 270; (1868) 188, 96. — [2]) Nach den Untersuchungen von Beetz (Münch. Akad.-Ber., math.-phys. Cl. 1873, 89; Pogg. Ann. (1873) 150, 535, sind die Elemente mit grober Kohle und feinem Braunsteinpulver empfehlenswerth.

wird um eine Retorten-Kohlenplatte, die eine Bleikappe mit Klemme trägt (siehe Fig. 9) gepresst und befindet sich in einer Thonzelle. Oben ist es, um das Herausfallen zu verhindern, mit Theerpech vergossen, bis auf zwei kleine Oeffnungen, die der Luft und den Gasen den Austritt gestatten. Als negative Elektrode dient ein mit Klemmschraube versehener, höchstens 12·5 mm starker amalgamirter Zinkstab, der sich in eine Ausbuchtung des runden Halses des sonst viereckigen Glasgefässes einschmiegt. Der Hals ist so eng, dass die Thonzelle gerade hineinpasst, wodurch die Verdunstung der Flüssigkeit möglichst verhindert wird. Glasgefäss und Thoncylinder enthalten bis zu halber Höhe als Elektrolyten eine gesättigte Lösung von reinem Salmiak.

Der Ersatz des Pulvers durch feste Cylinder,[1]) die aus 40 Th. Pyrolusit, 55 Th. Kohle, 5 Th. Schellack und 3—4 Th. Kaliumbisulfat bei 100 Grad durch 300 Atmosphären Druck in Stahlformen zusammengepresst waren, bewährte sich schon wegen des grossen inneren Widerstandes nicht. Dieser kann beliebig verringert werden, wenn man eine oder mehrere Platten anwendet, die aus obigem Gemisch gepresst sind und durch Gummiringe an der Kohlenelektrode festgehalten werden[2]) (siehe Fig. 10).

Leclanché und Barbier[3]) und ferner Berliner[4]) haben aus einem dem obigen ähnlichen Gemisch hohle Cylinder hergestellt, die den Zinkstab aufnehmen. Ausser

---

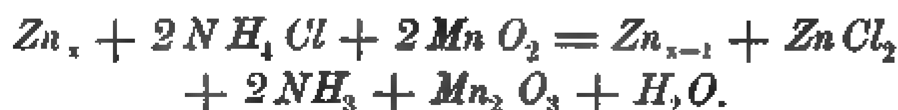
[1]) Compt. rend. (1876) 83, 54; vgl. a. Bender u. Franken, Lum. él. (1885) 27, 247. — [2]) Compt. rend. (1878) 87, 329. — [3]) Electrician, London (1892) 30, 29, 75. — [4]) Centralbl. El. (1888) 10, 155.

diesem ist manchmal noch ein Zinkcylinder, der die Kohle umgiebt, angewendet worden.

E = 1·3—1·8 V., bei Ersatz der Salmiaklösung durch verdünnte Schwefelsäure 2·2 V.[1]) Wi = 0·4—2·0 O.; er steigt von 2·3 auf 4·22 Einheiten, wenn die Temperatur von + 10 Grad auf — 18 Grad herabgeht. Das Element ist sehr constant, wenn ihm nicht zu dichte Ströme ent-

Fig. 10.

nommen werden. Bei Stromschluss findet in der Zelle folgender chemischer Vorgang statt:



$$Zn_x + 2\,NH_4\,Cl + 2\,Mn\,O_2 = Zn_{x-1} + Zn\,Cl_2 + 2\,NH_3 + Mn_2\,O_3 + H_2O.$$

Das Ammonik verbindet sich zum grössten Theil mit dem Zinkchlorid.

[1]) Böttcher, Centralbl. El. (1885) 7, 51

Deshalb scheiden sich bei längerer Thätigkeit des Elementes, wodurch der Elektrolyt mit dem Zinkchlorid-Ammoniak angereichert wird, glasglänzende Krystalle dieser Verbindung auf den Zinkstäben und den Diaphragmen ab und erhöhen den inneren Widerstand bedeutend. Die Abscheidung der Krystalle wird nach Müller[1]) vermieden, wenn man dafür sorgt, dass stets eine gesättigte Salmiaklösung vorhanden ist, da sie in dieser löslich sind. Auch Zusatz von verdünnter Salzsäure wirkt nach Priwoznik[2]) in diesem Sinne, weil dadurch die Doppelverbindung gespalten wird. Brauchbar ist auch Zinkchlorid. Ein Gemenge von diesem mit Salmiak wird als »Elektrogen Traub« von Pertsch und Waagenmann zur Füllung von Leclanché-Elementen in den Handel gebracht. Der Gebrauch des »Elektrogens« soll ausserdem die Vortheile bieten, dass der Zinkstab bis zu $85^0/_0$, ohne zu brechen, regelmässig abgenutzt wird, dass das Reinigen einfacher, der Widerstand constanter und die Stromstärke grösser wird. In Uebereinstimmung mit diesen Angaben fand Ferrini[3]), dass die Zinkstäbe durch Elektrogen nicht so stark angegriffen werden wie durch Ammoniumchlorid allein, und dass E sich in den mit Elektrogen angesetzten Elementen um ein Drittel höher hält als in den gewöhnlichen. Auch das Erregersalz von F. Marx[4]) soll die Krystallbildung hindern, selbst bei grosser Kälte nicht krystallisiren und bei offenem Stromkreise kein Zink verbrauchen.

---

[1]) Elektr. Zeitschr. (1889) 10, 291. — [2]) Pogg. Ann. (1871) 142, 467. — [3]) El. Anz. 1893, 1104. — [4]) El. Anz. 1892, 1182.

Die Verdunstung der Flüssigkeit will Dietrich[1]) durch Glycerin, Grünwald[2]) durch Oel, T. Fischer[3]) durch Paraffinöl verhüten. Nach Herkt[4]) erhöht der Glycerinzusatz Wi um durchschnittlich 6%. Nach Kurzschluss soll sich ein Element mit amalgamirtem Zink und Glycerin im Elektrolyten schneller als jedes andere erholen. Das durch die Verdunstung eintretende Emporklettern der Krystalle an und über den Rand des Batterieglases vermeidet Gérard[5]) durch Bestreichen der Ränder mit Vaselin. Delany[6]) klebt an die Innenseite des Gefässrandes einen Streifen Gummituch. Keating[7]) füllt einen oben rings um das Glas laufenden Behälter mit Oel.

Das Mangansuperoxyd liefert nach Obach[8]) nur etwa die Hälfte des zur Oxydation des Wasserstoffes nöthigen Sauerstoffes. Die andere Hälfte stammt jedenfalls aus der Luft, aus der sie von dem Elektrolyten während der Ruhepausen entnommen wird. Bei starker Beanspruchung des Elementes kann auch Wasserstoff unoxydirt entweichen.

Allmählich wird das Zink, auch wenn es amalgamirt ist, an der Oberfläche der Salmiaklösung stark angegriffen, jedenfalls in Folge von Oxydation durch den Luft-Sauerstoff. Der Zinkstab erhält die Gestalt eines aufrecht stehenden Kegels. Es bildet sich nämlich jedenfalls eine Concentrationskette, in der Zink in Salmiaklösung positiv ist gegen Zink in Zinkchloridlösung, die sich am Boden des Batterieglases ansammelt. Ein Mittel, das diese

---

1) Zeitschr. Elektr. (1895) 19, 863, 886. — 2) El. Anz. 1895. — 3) Zeitschr. El. (1895) 19, 542. — 4) Elektr. Zeitschr. (1895) 16, 736. — 5) Bull. soc. belg. d'él. 1890, 93. — 6) El. Eng. N.-Y. (1890) 10, 569. — 7) A. P. 474912. — 8) El. Rev. 15. Mai 1891.

unregelmässige Abnutzung verhüten soll, ist auf S. 47 erwähnt.

Abänderungen des Leclanché-Elementes. Das »Dauermikrophonelement« von Eglinger[1]) ist ein gewöhnliches Leclanché. Die Law Battery Company[2]) versieht den hohlen Kohlencylinder, der Braunstein enthält, mit abschraubbarem Deckel. Eine unter diesen gelegte isolirte Scheibe trägt den Zinkstab. Einen Kohlen-Hohlcylinder von ovalem Querschnitte und sehr grosser Oberfläche besitzt das Element der Knapp Electric Works[3]). Aus vielen Stäben bildet Stoecker[4]) den Kohlencylinder; er füllt den Mittelraum mit Kohlen- und Braunsteinstücken aus und lässt einen längeren Kohlenstab, der oben mit Draht umwunden ist, in der Verlängerung der Achse hinausragen. Eine Kohlenelektrode, die aus zahlreichen Fasern gebildet ist, beschreibt Barnett[5]). Burnley (beziehungsweise die Firma Burnell & Co.)[6]) trägt in drei Längsrinnen der Kohlenelektrode Braunstein ein, der durch poröse Substanz festgehalten wird, und setzt in die vierte Rinne isolirt den Zinkstab ein. Der Braunstein kommt mit dem Elektrolyten und oben mit Luft in Berührung. Die grosse Kohlenelektrode Macmittan's[7]) hat Schlitzen, in die Platten aus dem Depolarisationsmateriale eingeschoben werden. Der Raum zwischen ihr und der sie umgebenden porösen Zelle aus besonders präparirtem steifen Papier ist von Kohlenstücken erfüllt. Mit Längscanälen versieht Samson[8]) den weiten Kohlen-

[1]) Elektr. Zeitschr. (1893) 14, 277. — [2]) Western El. (1893) 13, 68. — [3]) El. World (1889) 13, 375. — [4]) A. P. 419299. — [5]) E. P. 17099/1892. — [6]) Telegr. J. a. El. Rev. (1890) 15, 10. — [7]) A. P. 454057. — [8]) El. World (1888) 11, 307.

cylinder. Rawlin[1]) hängt die Kohle drehbar so auf, dass immer nur ein Theil aus der Flüssigkeit herausragt. Clark[2]) befestigt an einem Bleiknopfe die hohle Kohlenelektrode und die in ihr hängende, mit paraffinirtem Holzknopfe versehene Zinkelektrode. Den inneren Widerstand wollen Schäfer und Montanus[3]) dadurch auf 0·17—0·07 O. herabdrücken, dass sie zwischen zwei hohe, an einer Langseite zusammenhängende, nahe bei einander stehende Kohle-Braunstein-Platten die Zinkplatte bringen. Brewer[4]) befestigt mehrere durchlöcherte Kohlenscheiben, deren Oeffnungen mit Depolarisationsmasse gefüllt sind, horizontal an einem engen Kohlencylinder. Bei Mason[5]) trägt der mit radialen, nach unten und nach den Seiten gerichteten Armen versehene Kohlenstab ein kleines Gefäss mit porösem Boden, auf dem das Zink steht.

In ein rundes, poröses, durchlöchertes Gefäss mit concavem Boden füllt Hirliman[6]) den Braunstein ein. Hayden[7]) verschliesst die als Kathodenraum dienende poröse Zelle durch einen Stöpsel und verschraubt sie dadurch gleichzeitig mit dem Deckel des Anoden- und Flüssigkeitsbehälters.

In den Einsprüngen eines Zinkkreuzes hängt die Hewett Voltaic Electric Co.[8]) vier flache Kohlenstücke auf. Auch Wheelock[9]) verwendet eine grossflächige Zinkelektrode. Die Kohle ist ⊥-förmig.

Nash[10]) umgiebt die Kohlenelektrode nur mit Kohlenbrocken ohne Zusatz von Braunstein. Robinson[11]),

---

[1]) E. P. 17246/1892. — [2]) A. P. 476738/1888. — [3]) Elektrot. Zeitschr. 1890 137. — [4]) A. P. 391505. — [5]) A. P. 501151. — [6]) A. P. 448798. — [7]) A. P. 528669/1894. — [8]) El. World (1893) 22, 16. — [9]) A. P. 506353. — [10]) Electrician, London (1891) 26, 718. — [11]) A. P. 459447/1890.

der ebenso verfährt, bildet die Elektrode aus hoch poröser Pflanzenkohle in vielen einzelnen cylindrischen Stücken oder in der Form einer ebenen Spirale.

Die Western Electric Co.[1]) lässt die poröse Zelle nicht bis zum Boden des runden Gefässes reichen.

Tyer verwendet an Stelle des Thoncylinders eine siebartig durchlöcherte Porzellanplatte. Marcus will in seinem Permanenzelement durch Gebrauch einer sternförmigen, von einem besonders präparirten Korbgeflecht umgebenen Zinkelektrode und durch Zusatz von Natriumbisulfat zum Braunstein-Kohle-Gemisch den inneren Widerstand möglichst klein machen und durch grössere Ausdehnung der Kohlenelektrode die Polarisation befördern. Das erstere erreicht er auch, wenn er[2]) den Kohlenhohlcylinder zwischen zwei poröse Zellen stellt und sowohl in die innere wie um die äussere das Zink bringt. Zink und Kohle haben Rippen oder Vorsprünge, die bis an die Wandungen der Zellen reichen. Clark und Muirhead[3]) bringen einen Zinkcylinder in die durchlöcherte poröse Zelle und füllen das depolarisirende Gemisch, das zuweilen platinirt wird, aussen herum. Nach 10 Minuten langem Stromschluss durch 100 Einheiten soll die elektromotorische Kraft nur um 2% (gegen 10% beim Leclanché-Element) abgenommen haben und dann constant bleiben. Mc. Laughlin[4]) trennt bei derselben Anordnung den Braunstein von dem Diaphragma durch ein zweites durchlöchertes. Jess[5]) hängt dicht unter dem Braunstein-Kohlecylinder, durch eine poröse Scheibe davon getrennt, einen Trog aus Zink

---

[1]) Tel. J. a. El. Rev. (1890) 16, 7. — [2]) D. P. 61988. — [3]) Tel. J. 4, 244. — [4]) A. P. 375561. — [5]) D. P. 55851.

auf, in dem sich Salmiakkrystalle befinden. Walter und Marsh[1]) verwenden einen glasirten, durchlöcherten Thoncylinder. Dadurch wird der innere Widerstand unnöthig erhöht. Leiter presst das depolarisirende Gemisch in einen am unteren Ende durchlöcherten Hartgummicylinder. E. A. Wildt stellt in das Elementgefäss eine durchlöcherte Glasglocke. Burnley[2]), Levsen[3]) Burkhardt und Richter[4]), sowie Schuch und Wiegel[5]) ziehen dem Thoncylinder einen Beutel vor, da dieser stets porös bleibt.

F. Binder[6]) schnürt das Batterieglas etwas unter der Mitte ein und setzt auf diesen Rand den Zinkcylinder, während der untere Theil des Gefässes das Pyrolusit-Kohlengemisch aufnimmt. Beetz[7]) hat eine Leclanché-Batterie unter Verwendung von Reagirgläsern zusammengestellt.

Durch Zusatz von 10% Essigsäure und 1% Holzessig zum Elektrolyten will Grüninger[8]), durch den von Zucker (?) Nöllner[9]) die Bildung von Ammoniumzinkchlorid-Krystallen hindern. Gaiffe ersetzt den Salmiak durch Zinkchlorid (vgl. dazu »Elektrogen«, S. 47). Die Kohle hat Cylinderform und besitzt vier zur Hauptachse parallele Bohrungen, in die abwechselnde Lagen von Braunstein und Kohle gepresst werden. $E = 1{\cdot}3$ V.

Gemenge von Zink- mit Ammonium- und Natriumchlorid, welche die Bildung von schwer löslichem Zinkoxychlorid hindern sollen, sind mehrfach angewendet

---

[1]) A. P. 378122. — [2]) A. P. 397965. — [3]) E. P. 7383/1890. — [4]) Elektrotechniker (1892) 10, 541. — [5]) El. Anz. 1893, 730. — [6]) D. elektr. Telegr. — [7]) D. Arch. f. klin. Med. (1872) 10, 119. — [8]) El. World (1893) 22, 381. — [9]) Zeitschr. El. 1893, 494.

worden. So füllen Zeller & Co.[1]) mit einer Lösung von 60 g Ammoniumchlorid, 30 g Zinkchlorid und 30 g Natriumchlorid. Die kastenförmige Kohlenelektrode, die mit einer angefeuchteten feinkörnigen Mischung aus gleichen Theilen Retorten-Graphit und Pyrolusit gefüllt ist, wird unter Zwischenlage einer 5 cm dicken Filzscheibe durch zwei starke Kautschukringe oder eine Hanfkordel fest gegen eine amalgamirte Zinkplatte gepresst, die den Boden des Gefässes nicht berührt. Ein 16 cm hohes Element soll 4 A. bei 1·5 V. liefern. Ein Gemenge von 100 Th. Ammoniumchlorid, 25 Th. Zinkchlorid und 25 Th. Natriumchlorid benutzt Wolff[2]). Da beim Brennen der Braunsteinkohlen-Elektroden eine Reduction des Mangansuperoxydes eintritt, verwendet er glockenähnliche, unten verstöpselte Kohlencylinder, die mit gekörntem Braunstein gefüllt sind. Auf die Kohle ist ein Porzellanring aufgesetzt, der den amalgamirten Zinkcylinder trägt. E = 1·38—1·45 V.; Wi = 0·15 bis 0·20 O.

Ball[3]) verwendet gleiche Theile Ammonium-, Zink- und Calciumchlorid (auch für Trockenelemente im Gebrauch), Kitsee[4]) eine Mischung von Natrium- oder Ammoniumchlorid mit Quecksilberbisulfat. Howell[5]) stellt den durch etwas Quecksilber beständig amalgamirt gehaltenen Zinkcylinder in Ammoniumsulfat-Lösung ($^1/_{40}$), umgiebt ihn mit dem Diaphragma und dieses, damit es leichter entfernt und gereinigt werden kann, mit einer der Länge nach mehrfach aufgeschlitzten Steingutzelle.

[1]) G. M. 35973; El. Rundsch. 1896, 83. — [2]) Elektr. Zeitschr. (1894) 15, 123. — [3]) E. P. 16515/1892. — [4]) A. P. 400224. — [5]) Lum. él. 1879, 235.

Diese ist von Braunstein-Graphit-Mischung umgeben, die mit Mangancarbonat oder Mangansulfat bedeckt ist und die Kohlenelektrode aufnimmt. E = 2·14 V.; Wi = 5—6 O. Leuchs nimmt als Elektrolyten 15%ige Kalilauge. E = 1·9 V. Emmens[1]) schlägt als Erreger ein Lösung des nach ihm benannten Sprengstoffes vor. Sie soll E erhöhen und nicht an den Gefässwänden emporklettern. Das von Guignet und Payerne benutzte Gemisch von Pyrolusit und Schwefelsäure wirkt nach Leroux[2]) nur dann dauernd polarisirend, wenn es auf 73 Grad erwärmt wird. Szigmanski[3]) will mit einer Mischung aus Braunstein und Kohle mit Manganchlorür- oder -Fluorürlösung depolarisiren.

Heim[4]) wendet statt Zink und Salmiaklösung Magnesium und Magnesiumchloridlösung an, die zuerst wohl von Bulting[5]) benutzt wurden,[6]) und steigert dadurch E um 0·874 V. Die Constanz ist annähernd dieselbe wie bei Verwendung von Zink, der Magnesiumverbrauch nicht sehr gross. Nöllner[7]) stellt der mit Braunstein umgebenen Kohle Eisen in Ferriacetatlösung gegenüber. Eine Silberelektrode verwendet Heil[8]). Sie ist von Kohlen- und Braunsteinstücken, die sich in einem leinenen Beutel befinden, umgeben. Ein Filzcylinder trennt sie von dem Zinkcylinder. Abänderungen des Leclanché-Elementes gaben auch Goodwin[9]), Kaufmann[10]) u. A. an.

---

[1]) Elettricità 1888, 564. — [2]) Compt. rend. (1853) 37, 355. — [3]) Lum. él. (1893) 48, 229. — [4]) Elektrot. Zeitschr. (1887) 8, 472. — [5]) Compt. rend. (1863) 61, 555. — [6] Tommasi schreibt sich die Priorität zu. — [7]) Polyt. Notizbl. (1886) 41, 56. — [8]) A. P. 523892/1894. — [9]) A. P. 431742, 431743, 431968; E. P. 2773/1886. — [10]) El. Echo 1890, 273, 284, 291.

Kupfersulfid oder **Kupferoxychlorid** bildet Fechner[1]) an der dem Zink zugekehrten Seite der Kupferplatte durch Bestreichen mit Schwefelleber- oder Salmiaklösung. Diese Verbindungen lösen sich allmählich in der Schwefelsäure und lagern dann unter dem Einflusse des Stromes Kupfer statt Wasserstoff ab.

Mit Spiessglanzasche umgiebt Zenger[2]) einen Antimonstab, bedeckt sie mit Natriumchlorid, füllt das Gefäss mit einer Lösung dieses Salzes oder von Salmiak und hängt oben einen Zinkcylinder hinein. E = 1·1 V.

Quecksilbersulfat, und zwar als Oxydulsalz, schlug 1854 zuerst Varley[3]) als Depolarisator vor. Einige Jahre später construirte M. Davy[4]) eine entsprechende Zink-Kohle-Kette mit Diaphragma. Der Salzbrei aus Mercuro- oder auch Mercurisulfat befindet sich in der Thonzelle, die am Rande paraffinirt oder glasirt wird, und nimmt die Kohle auf. Diese bedeckt sich unter der Einwirkung des Stromes bald mit Quecksilber. Bei langem Stromschlusse tritt, da sich dann nicht mehr genügend Quecksilbersulfat lösen kann, lebhaft Polarisation auf. Dann wird das gebildete Zinksulfat elektrolysirt, das auf der Kohle sich niederschlagende Zink verbindet sich mit dem Quecksilber, und die Pole des Elementes kehren sich um, da Zinkamalgam gegen Zink elektropositiv ist. E = 1·3—1·5 V.; Wi sehr gross. Die Diffusion der Flüssigkeiten, also auch der Arbeitsverlust durch Nebenwirkungen, ist wegen der Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfats gering. Das Zink wird amalgamirt erhalten.

---

[1]) Maassbestimmungen 1831, S. 62. — [2]) Böhm. Architekten-Ver. 1871, 15. — [3]) J. Telegr. Soc. (1882) 10, 452. — [4]) Cosmos (1859) 15, 448.

De Menua Appariccio[1]) bringt auf den Boden eines Elementenglases eine mit Mercurisulfat-Paste bedeckte Kohlenplatte, darüber eine Schicht feinen Sandes, darauf die Zinkplatte und füllt mit reinem Wasser. Grenet[2]) führt die Kohlenplatte in eine Schicht Mercurosulfat ein, die sich am Boden einer Flasche befindet, und setzt ihr einen Zinkstab in reinem Wasser so gegenüber, dass er nicht die Salzschicht berührt. Gaugain ersetzt bei dieser Construction das Oxydul durch Oxydsalz. Beaufils formt Platten aus fein gepulverter Kohle, Mercurisulfat und Paraffin. Chardin stellt Zink und Kohle in eine überschüssiges Salz enthaltende Mercurisulfat-Lösung. Trouvé hat das Element so eingerichtet, dass beim Umstürzen die Elektroden von der Flüssigkeit befreit werden. Gaiffe hat eine Anordnung in Kastenform gegeben. Leland[3]) trennt ein von Mercurosulfat und Braunstein umgebenes Platinblech durch ein Diaphragma von dem in Wasser stehenden Zinkcylinder. Die Construction von Latimer Clark ist unter den Normalelementen beschrieben.

Bleisulfat ist öfter an Stelle des Quecksilbersulfats verwendet worden. E. Becquerel, M. Davy[4]) und Worlée[5]) haben verschiedene Formen dieser Art von Elementen angegeben, die entweder einen Thoncylinder enthalten, der einen von Bleisulfat umgebenen Stab von Blei, Kupfer, Kohle oder verzinntem Eisen in sich aufnimmt, oder ohne Diaphragma construirt sind, theils so, dass das Bleisulfat (zuweilen in Mischung mit Kochsalz)

---

[1]) Mondes 7, 522. — [2]) Cosmos (1863) 23, 433. — [3]) Mondes 17, 291. — [4]) Cosmos (1859) 15, 413. — [5]) Dingl. (1862) 163, 108.

mit Wasser, Natriumchlorid- oder Zinksulfatlösung angemacht und zu Cylindern geformt wird, deren Festigkeit durch Gypsguss erhöht werden kann, theils nach Art des von W. Thomson abgeänderten Daniell-Elementes (siehe später)[1]; E = 0·59 V.

Mit **Antimonsulfat** umgiebt Pérémé die Kohle und trennt davon Zink in Wasser durch einen Thoncylinder. E = 0·6 V.

Kupfercarbonat schichtet Ney um die Kohle; es soll sich in dem Ammoniak, das durch Zersetzung der als Elektrolyt dienenden Ammoniumchloridlösung entsteht, auflösen und dadurch einen ebenso starken und constanten Strom veranlassen, wie ihn das Daniellelement giebt.

Calciumchromat verwenden Fitz Gerald und Molloy als Depolarisator. Es wird mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, wobei sich die Sulfate und Sauerstoff bilden. Letzterer verbindet sich mit dem Wasserstoff am Zink. Die Kohle dient hier zugleich als negative Elektrode und als Diaphragma.

Als **depolarisirende Elektrode** will Ritter Tellur verwenden, das er in verdünnter Schwefelsäure Zink gegenüberstellt. Es soll sich Tellurwasserstoff bilden.

---

[1]) Compt. rend. (1860) T. 8.

2. Elemente mit zwei Elektrolyten.

Viel vollkommener als in den Elementen mit einem Elektrolyten ist die Polarisation in denen mit zwei Elektrolyten und zwei Elektroden zu vermeiden.

a) Das Daniell-Element.

Bereits 1830 verwandte W a c h [1]) die Combination Kupfer in Kupfervitriollösung, Zink in Wasser oder Salmiaklösung, beide Elektrolyten durch Thierblase getrennt, ohne aber die Bedeutung als constante Stromquelle zu erkennen. Dagegen hatte schon früher C. B e c q u e r e l [2]) erkannt, dass durch die Kette Kupfer in Kupfernitratlösung und, davon durch ein Goldschlägerhäutchen getrennt, Zink in Zinksulfatlösung Depolarisation zu erreichen sei.

In eine brauchbare Form wurde die Kette erst von D a n i e l l [3]) gebracht. Er füllte die Kupfervitriollösung, die beständig concentrirt erhalten wurde, in ein kupfernes cylinderförmiges Gefäss und brachte in diesem eine Ochsengurgel an, die verdünnte Schwefelsäure und einen amalgamirten Zinkcylinder aufnahm. Die specifisch schwere Zinksulfatlösung floss unten durch ein **S**-förmig

---

[1]) Schweigg. Journ. (1830) 58, 38. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1829) 41, 22. — [3]) Phil. Transact. (1836) 1, 107.

gebogenes Rohr ab, während oben durch einen Trichter beständig neue Säure zugegeben wurde.

Diese Form ist aber für allgemeinen Gebrauch zu unhandlich. Deshalb zog man bald folgende Gestaltung, die jetzt noch allgemein angewendet wird, vor (siehe Fig. 11). In einem Glasgefässe steht der geschlitzte Kupfercylinder *K* in Kupfervitriollösung, darin die poröse

Fig. 11. Fig. 12.

Thonzelle *T* und ganz innen der amalgamirte Zink. cylinder *Z* in verdünnter Schwefelsäure oder in Zinksulfatlösung. Die Verbindung zweier Elemente mit einander geschieht entweder auf die gezeichnete Art oder durch Schrauben, die durch den an den Kupfercylinder gelötheten Blechstreifen gehen und in den Schlitz eines an den Zinkcylinder angesetzten Blechstreifens passen. Klemmschrauben sind natürlich auch verwendbar. Bei älteren Constructionen ist der Kupfercylinder häufig innen angeordnet. Anstatt des Cylinders

aus starkem Zinkblech gebraucht man auch massive gegossene Zinkkreuze von der in Fig. 12 abgebildeten Gestalt, oder, nach dem Vorschlage Lathrop's[1]), schraubenförmig gebogene Cylinder, die durch Quecksilber, das von einer Rinne des oberen Ganges hinabfliesst, amalgamirt erhalten werden. Die Schwefelsäure leitet bei einem Gehalte von 30 bis 40% am besten. Man wendet sie aber trotzdem viel verdünnter, nur 5 bis 10%ig an, weil die concentrirtere schlecht amalgamirte Stellen des Zinkcylinders zu stark angreifen würde, und sich das beim Schliessen der Kette entstehende Zinksulfat leichter in der verdünnteren Säure löst.

Die Kupfersulfatlösung muss concentrirt erhalten werden,[2]) was durch Ausfüllen des Zwischenraumes zwischen dem Glase und dem durchlöcherten Kupfercylinder mit Kupfervitriolkrystallen, oder durch Einhängen derselben oben in den Elektrolyten in leinenen Beuteln oder dadurch zu erreichen ist, dass ein mit Krystallen und Lösung gefüllter Ballon umgekehrt mit geöffnetem Halse in die Lösung taucht. Die an Stelle der Thonzelle sonst vorgeschlagenen Diaphragmen[3]) haben sich keinen Eingang zu verschaffen gewusst. Beachtung verdient von ihnen allen vielleicht nur das vegetabilische Pergament. Beim Zusammensetzen des Elementes lässt man den Thoncylinder sich erst voll Schwefelsäure saugen, ehe man ihn in die Kupfervitriollösung taucht. Dann treten beim Gebrauch weniger leicht Kupferaus-

---

[1]) Centralbl. Elektrot. (1886) 8, 415. — [2]) Vollständige Sättigung ist zur Erreichung der normalen elektromotorischen Kraft nicht erforderlich und aus ökonomischen Gründen nicht anzustreben. — [3]) Vgl. Jedlik, Tagebl. d. Naturforschervers. in Wien 1856, 56; Fortschr. 1856, 465.

scheidungen innerhalb der Wandungen der Thonzelle ein. Ganz vermieden werden diese, wenn man ausserdem den Zinkcylinder mit einem Leinwandsäckchen umgiebt oder ihn frei in die Mitte der Thonzelle stellt. Dann fällt beim allmählichen Verbrauche des Zinks der aus den Verunreinigungen des letzteren bestehende Schlamm[1]) unschädlich auf den mit Wachs zu tränkenden Boden der Zelle, während er sonst, wenn er an die Seiten des Thoncylinders kommt, aus der diesen durchtränkenden Kupfersulfatlösung Kupfer abscheidet, das dann mit dem Schlamm und den vorhandenen Elektrolyten ein galvanisches Element bildet und dadurch immer neue Kupferabscheidung in den Poren der Thonzelle veranlasst. Den Ueberschuss an Kupfervitriollösung, der sich bei der Thätigkeit des Elementes allmählich bildet, hebert Secchi[2]) ab.

Beim Stromdurchgange spaltet sich die Schwefelsäure am Zinkpol in H_2 und SO_4. SO_4 verbindet sich mit dem Zink, das sich also löst, H_2 mit dem aus dem Kupfersulfat abgeschiedenen SO_4, während sich Cu am Kupferpole absetzt. Taucht das Zink nicht in Schwefelsäure, sondern in Zinksulfatlösung, so tritt bei den oben angegebenen Reactionen Zn an Stelle von H_2. Durch einen Strom von entgegengesetzter Richtung ist die Kette umkehrbar.

E = 1·08 V., nahezu constant. Sie steigt nach M. Sabine von 1·00 bei 18 Grad C. nur auf 1·015 bei 100 Grad, nach Latimer Clark und Sabine auf 1·079, wenn die Schwefelsäure mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt wird, und sinkt von 1·00 bei normaler

[1]) Vgl. F. Place, Pogg. Ann. (1857) 100, 590. — [2]) Cosmos (1859) 15, 446.

Concentration der Säure auf 0·978 bei zwölffacher Verdünnung. Nach Regnauld hat weder die Dicke noch die Natur der porösen Gefässe Einfluss auf E.

Die obere Curve in Fig. 13[1]) zeigt die Werthe für E bei einem Daniell-Element, das mit gesättigter Kupfervitriollösung und fünfprocentiger Zinkvitriollösung gefüllt war, und bei dem Wi = 0·85 O. betrug. Die

Fig. 13.

Werthe von E wurden als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen aufgetragen. Die untere Curve giebt ein Bild der Entladung bei Wi = 5 O. Die Werthe der Klemmenspannungen sind als Ordinaten aufgetragen.

Bei Verwendung von Kochsalzlösung an Stelle der Schwefelsäure steigt E um 6%, bei Verwendung von Kalilauge sogar um 38%. Letztere ist aber als Elektrolyt zu verwerfen, da das durch sie ausgeschiedene Kupferhydroxyd die Poren der Thonzelle schnell ver-

[1]) C.-Sch. 88.

stopft.[1]) Ausserdem wird bei Anwendung dieser Lösungen Wi grösser.[2])

Einen grossen Nachtheil des Daniell-Elementes bilden die oben besprochenen Kupferausscheidungen in den Wandungen der Thonzelle, wodurch diese schliesslich zersprengt wird. Verluste an Arbeit entstehen dadurch, dass namentlich bei der offenen Kette die Kupfervitriollösung durch das Diaphragma hindurch zum Zink diffundirt, so dass sich auf diesem Kupfer und ein schwarzer Schlamm ablagert. Man sollte deshalb nie zu poröse Zellen verwenden und nach dem Gebrauche das Element möglichst aus einander nehmen. In manchen Fällen ist der grosse innere Widerstand des Daniell-Elementes störend.

---

[1]) Dies will Hauck durch Einhängen von Weinsäurekrystallen in die Kupfervitriollösung vermeiden. — [2]) Reynier mischt bei seinem Natronlauge-Element dem Elektrolyten zur Verringerung des Widerstandes einige Salze bei, so dass er bei Verwendnng von Pergamentpapier als Diaphragma nur etwa 0·04 O. beträgt. E = 1 52 V.

b) Abänderungen des Daniell-Elementes.

Gaiffe[1]) umgibt den Thoncylinder, der nicht ganz bis zum Boden des Glases reicht und unten glasirt,[2]) oben porös ist, von aussen bis zur halben Höhe abwärts mit dem Zinkcylinder, während der ebenso hohe Kupfercylinder sich innen befindet. An letzterem ist ein nach abwärts führender Kupferdraht angesetzt, der in einem Ringe das untere Ende des Thoncylinders umfasst. Der Thoncylinder und der Raum des Glases unter ihm werden mit Kupfersulfatkrystallen, das übrige Glas mit concentrirter Zink- oder Magnesiumsulfatlösung gefüllt. Erreicht die Kupfersulfatlösung den porösen oberen Theil des Thoncylinders, so sinkt sie aussen nach abwärts, kann also nicht zum Zinkcylinder gelangen, wodurch der eine beim Daniell-Element angeführte Nachtheil vermieden wird.

Kramer will denselben Zweck dadurch erreichen, dass er den Kupfercylinder innerhalb der Thonzelle durch Ableitungsstreifen mit einem zweiten ausserhalb derselben, der Längsschnitte mit nach aussen aufgebogenen Rändern besitzt, verbindet. Der äussere Kupfercylinder ist von einer zweiten Thonzelle umgeben,

---

[1]) Lum. él. (1881) 5, 78. — [2]) Statt des unteren glasirten Theiles kann auch ein Glascylinder verwendet werden.

ausserhalb welcher das Zink angeordnet ist. Die innere Zelle wird mit Kupfervitriolkrystallen, die äussere und der ganze übrige Raum des Gefässes mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) gefüllt. Aehnlich setzt Osgood[1]) zwei Thoncylinder in einander, bringt in den inneren das Zink in Erregerflüssigkeit, zwischen beide einen durchlöcherten Kupfercylinder in verdünnter Säure und zwischen äussere Zelle und Gefäss einen mit dem ersten metallisch verbundenen, ebenfalls durchlöcherten Kupfercylinder in Kupfersulfatlösung.

Ueber die gewellte Kupferelektrode stellt Beattie[2]) auf Füssen eine Thonzelle, von der nur der Boden porös ist. Auf ihm steht die konische Zinkelektrode. Porösen Boden und glasirte Seitenwände hat auch die in Form eines Kegelstumpfes gebildete Zelle Hussey's[3]).

Die Abänderung von Raoult ist weiter unten bei den Normal-Elementen beschrieben. Kohlfürst verwendet als Diaphragma eine horizontale, poröse Thonplatte, die auf der Einschnürung *b* (siehe Fig. 14) des Glases *A* ruht. Dieses wird durch die für gewöhnlich mit einem Korken verschlossene Oeffnung *L* im gusseisernen Deckel *D* mit Zink- oder Magnesiumsulfatlösung gefüllt. Die kegelförmige Zinkelektrode *Z* ist in einen Messingstift *c* eingeschraubt und trägt die Klemmschraube *x*. Der Raum unterhalb der Thonplatte wird mit Kupfersulfatkrystallen gefüllt und nimmt ausserdem ein **S**-förmig gebogenes Bleiblech auf, von dem ein isolirter Draht *f* nach oben führt. Das Blei bedeckt sich durch die Stromwirkung bald mit Kupfer. Dieses sehr

[1]) A. P. 476296. — [2]) A. P. 429596. — [3]) A. P. 439516.

constante Element mit E = 11·35 Jacobi und Wi = = 5·0 Siemens hat sich gut bewährt. Eine ganz ähnliche Einrichtung zeigt das Prag-Duxer-Element.[1])

Um die Mischung der beiden Elektrolyten zu erschweren, ist öfter vorgeschlagen worden, in den Poren der Diaphragmen einen Niederschlag zu erzeugen. Zu

Fig. 14.

diesem Zwecke bringt d'Arsonval um das Zink Natriumcarbonatlösung, E. Reynier (siehe auch später) Natronlauge. Gutsch[2]) tränkt die Zelle vor dem Einstellen in das Batterieglas mit Ammoniak.

Der Platzersparniss und grossen Haltbarkeit halber wurden im Telegraphendienste häufig Trog-Elemente verwendet. Eine Form, die in England lange Zeit in Gebrauch war, besteht aus Kästen aus Teakholz, die durch Schieferplatten in 10 Abtheilungen getheilt sind.

[1]) Hck. 186. — [2]) D. P. 56406

Jede dieser Zellen enthält in der Mitte eine poröse Porzellanplatte. Auf jeder Schieferplatte reitet ein Paar von 7 cm langen und 5 cm breiten Zinkplatten und 17 cm im Quadrat haltenden Kupferplatten. Die ersteren tauchen in Wasser oder sehr verdünnte Zinkvitriollösung, die letzteren in Kupfervitriollösung. Der Abstand der Elektroden ist bei dieser Abänderung des Daniell-Elements genau innezuhalten. Die Verdunstung der Flüssigkeit wird in den gut gedichteten, mit Deckel verschlossenen Trögen stark vermindert. Aehnlich construirt ist die Säule von Muirhead, bei der flache Thonzellen, welche die Kupferelektrode aufnehmen, in zweitheiligen Porzellangefässen stehen.

Die Säule nach W. Thomson oder Bottomley[1]) erinnert an den Oerstedt'schen Trogapparat und an Jacobi's Kammersäule.[2]) Sie besteht aus 53 cm im Quadrat grossen und 9·5 cm tiefen Holzkästen mit schrägen Wänden, die mit galvanisch verkupfertem Blei ausgeschlagen sind, beziehungsweise am Boden gut lackirte Kupferplatten enthalten. Als positive Elektroden dienen Roste aus nahe an einander liegenden Zinkstäben, die auf 4 cm hohen Holzklötzchen ruhen. Unten um die Roste ist als Diaphragma Pergamentpapier herumgelegt, das an den nach oben gekehrten Füssen der Roste aufwärts gefaltet ist. In die so gebildeten porösen Zellen wird Zinkvitriollösung vom specifischen Gewichte 1·10 gegossen, während unterhalb, in den Ecken der Kästen, Kupfersulfatkrystalle aufgeschüttet werden. Um mehrere Elemente hinter einander schalten zu können,

[1]) Scient. Amer. 1872, 361; Dingl. (1872) 205, 304; Proc. Royal Soc. (1884) 37, 173. — [2]) Pogg. Ann. (1838) 43, 328.

sind die Bleiplatten an einer Stelle über den Rand des Kastens gebogen und an ein Zinnplättchen gelöthet, das sich am Boden befindet. Dieses Zinnplättchen kommt auf den Zinkfuss des darunter stehenden Elements. Beim Gebrauche hat man darauf zu achten, dass das specifische Gewicht der Zinksulfatlösung nicht über 1·3 steigt. Damit sich kein Kupfer auf das Zink niederschlägt, muss die Kette, wenn sie nicht mehr gebraucht wird, nach J. A. Ewing gleich kurz geschlossen werden, oder man muss die Zinkroste und Kästen mit Hebevorrichtungen versehen, damit sie von einander abgehoben werden können.

Reynier stellt in 44 cm lange, 5 cm breite und 22 cm hohe Kupferzellen 10 cm kürzere Zinkplatten, die mit Pergamentpapier umhüllt sind. Die als Elektrolyt dienende Kupfersulfatlösung wird durch eingehängte Krystalle concentrirt erhalten und durch Zusatz von Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Zinksulfat, Natriumbisulfat u. s. w. besser leitend gemacht. Enthält die Flüssigkeit bereits viel Zinksulfat, so wird ein Theil abgelassen und durch Wasser ersetzt. Der Widerstand jeder Zelle beträgt 0·14 O., die grösste äussere Arbeit 0·2 kg—m pro Secunde. J. Puluj hat das Pergamentpapier mit Erfolg durch wasserdichte Leinwand ersetzt.

Hauck macht den Widerstand dadurch gering, dass er die Elektroden nur 1 cm von einander entfernt anordnet und durch eine Circulationsvorrichtung für stete Anwesenheit von gesättigter Kupfervitriollösung sorgt und die Bildung von schlecht leitender gesättigter Zinkvitriollösung verhindert. Er legt auf die Zinkplatte

ein mit Gaze bekleidetes Pergamentblatt mit der Stoffseite nach innen, darauf einen U-förmigen Papprahmen, der zur Isolirung und zur Aufnahme des Elektrolyten dient, weiter eine Zinkplatte, die auf der dem Pergament zugewendeten Seite mit Blei überzogen ist, das um den Rand des Rahmens umgeschlagen wird, darauf wieder auf die Zinkseite Pergament, einen Rahmen u. s. w. Die Zuführung von Kupfersulfatlösung und die Entfernung der sich bildenden Zinksulfatlösung geschieht durch zwei Rechen aus Glasröhren von einem Vorrathsgefäss oberhalb der Batterie aus. Eine Batterie aus 10 Elementen von der Grösse $20 \times 14 \times 16$ cm kann 7—10, eine von der Grösse $35 \times 24 \times 14$ cm etwa 20 Volt-Amp. liefern. Nach 80—100 Stunden müssen die Platten und Pergamente erneuert werden.

In dem gewöhnlichen Daniell'schen Element ersetzt Carré[1]) die Zelle aus porösem Thon durch eine solche aus Pergamentpapier. Wi = 0·1 O.

O'Keenan stellt in die Kupfervitriollösung zwei Bleiplatten, zwischen sie den Zinkcylinder, der von einem Schlauch aus Pergamentpapier umgeben ist. Der obere Theil dieses Schlauches ist von reinem Wasser, der untere von concentrirter Zinkvitriollösung umspült. Die Zinksulfatlösung gewöhnlicher Concentration, von der das Zink umgeben ist, reichert sich bei Stromesschluss an dem Salz an und sinkt dann nach unten, während Wasser nachdringt. So wird selbstthätig eine Circulation erreicht. Bei offenem Strome findet kein Materialverbrauch statt.

---

[1]) Électricien 1890, 963.

Morin[1]) trennt den mit grobem Sand umgebenen Kupfercylinder durch ein Papierdiaphragma von dem mit Schwefelblumen umgebenen Zinkcylinder und füllt das Element mit Kupfersulfatlösung. Hewett[2]) formt die poröse Zelle aus Infusorienerde.

Trouvé schichtet zwischen eine untere Kupferplatte und eine obere Zinkplatte viele Scheiben aus Löschpapier, von denen die unteren mit concentrirter Kupfervitriollösung, die oberen mit Zinkvitriollösung vollgesaugt sind. Ist das Element nicht in Gebrauch, so müssen die Scheiben trocken sein, bei der Benutzung werden sie angefeuchtet. Hat sich das Kupfersulfat zu Zinksulfat umgesetzt, so laugt man letzteres aus der unteren Hälfte der Papiersäule aus und tränkt frisch mit Kupfersulfatlösung.

Das »Papp-Element« von Siemens[3]) liefert lange Zeit sehr constante Ströme. Auf dem Boden des Gefässes *A* (siehe Fig. 15) liegt der mit Ableitungsdraht *f* versehene spiralförmig gewundene Kupferblechstreifen *C*, an dessen Stelle auch eine oder zwei Platten treten können. Darauf steht ein mit Kupfervitriolkrystallen *K* gefülltes Glasrohr, das unten erweitert und bei den neueren Constructionen mit einer Glocke aus porösem Thon versehen ist, die den Kupferpol umfasst. Auf der Erweiterung, beziehungsweise der Glocke, liegt erst ein dünner Pappring, dann eine als Diaphragma dienende Papierscheibe, die sich dicht an das äussere Glas und die innere Röhre anlegt und hergestellt

---

1) Compt. rend. (1872) 74, 1560. — 2) A. P. 385308. — 3) Pogg. Ann. (1859) 108, 608; vgl. auch die ähnlichen Constructionen von Buff, Ann. (1853) 85, 4 und Castelli.

wird, indem man abgepressten Papierbrei mit einem Viertel seines Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure durchknetet, von der überschüssigen Schwefelsäure durch Wasser befreit und trocken presst. Auf dem Diaphragma ruht der nicht amalgamirte gegossene Zinkcylinder *Zn*. Zur Aufnahme und leichten Entfernung von Verunreinigungen, die bei der Thätigkeit des Elements von

Fig. 15.

dem Zink abfallen, dient ein zwischen das Zink und das Diaphragma gelegtes lockeres Gewebe. Soll die Kette in Gebrauch genommen werden, so füllt man das Gefäss *A* und die innere Röhre mit Wasser, dem in der Nähe der positiven Elektrode etwas Säure oder Kochsalz zugesetzt wird. Etwa alle 14 Tage erneuert man die Flussigkeit am Zinkpol und, wenn der Kupfervitriol stark eisenhaltig ist, auch am Kupferpol. Bei längerem Gebrauche durchsetzen auch bei diesem Elemente, gerade wie beim Daniell'schen, Kupferabscheidungen das Papierdiaphragma und die Thonglocke.

Ein leicht transportables Element von nahezu derselben EMK wie das von Meidinger stellt C. Elschner[1]) dadurch her, dass er auf dem Boden eines als einer Pol dienenden Zinkgefässes ein Glas ankittet, in dieses ein dünnes Kupferblech mit nach oben gehendem, von einer Glasröhre umgebenem Drahte legt, es mit concentrirter Kupfersulfatlösung und Krystallen füllt, Lederleimlösung darauf giesst und in den Zinktopf Mehlbrei, dem etwas Magnesiumsulfat zugesetzt ist, bringt.

Varley[2]) legt bei seiner schon 1854 erfundenen »Gravity Battery« auf den Boden des Glases eine einfache oder zweimal rechtwinklig gebogene ⊐-Kupfer- oder Bleiplatte, die im ersteren Falle Kupfersulfat von oben her durch eine Glasröhre erhält, und es in letzterem Falle zwischen sich aufnimmt.

Ueber der Platte lagert eine Schicht gepulverter Thon oder Sägespäne. Die in den Ebonitdeckel eingehängte Zinkelektrode ist nach unten konisch zugespitzt. Das Glas wird mit gesättigter Zinksulfatlösung gefüllt. Man hat auch zur Füllung einfach Wasser verwendet. Um den Zutritt der Kupfervitriollösung zum Zink zu hindern, wird auch zwischen die Sägespäne eine Schicht Zinkoxyd oder Zinkcarbonat gebracht, das den Kupfervitriol seines Kupfers beraubt. Coronat stellt gleichfalls sein Element unter Verwendung von Sägespänen zusammen.

Minotto[3]), ferner Callaud[4]), Colla[5]), Jacobini, Secchi[6]) und d'Amico[7]) nehmen statt der Sägespäne

---

[1]) Chem. Ztg. (1890) 14, 1768. — [2]) J. Tel. Soc. (1882) 10, 452; Wied. Beibl. (1882) 6, 390. — [3]) Dingl. (1864) 171, 235. — [4]) Ann. Telegr. (1858) 1, 46. — [5]) Mondes 4, 550, 727. — [6]) Mondes 5, 516. — [7]) Brix' Zeitschr. (1867) 14, 219.

Sand. D'Arsonval[1]) vermeidet die Diffusion der Kupfervitriollösung durch Thierkohle. Die bald entstehende harte Masse erhöht aber Wi sehr bedeutend.

Um diesen möglichst klein zu machen, muss es natürlich vortheilhaft sein, das poröse Diaphragma ganz wegzulassen. Dies ist nach dem Vorschlage Gauthier de Claubry's ebenfalls bei einer ganzen Reihe von Constructionen geschehen.

Granfeld bringt in der Mitte der Batteriegläser am Boden bis zu einer gewissen Höhe eine Glasscheidewand an.

Varley[2]) bildet in dem Elementenkasten durch zwei wasserdichte Scheidewände drei Abtheilungen. Die eine Wand reicht vom Deckel nach unten bis zur Mitte, die andere vom Boden nach oben bis zur Mitte. Ausserhalb der ersten hängt die Zinkelektrode, so dass ihr unterer Rand mit der Scheidewand abschneidet, während eine Kupferplatte, die mit Kupfervitriolkrystallen umgeben ist, ausserhalb der zweiten Scheidewand am Boden des Kastens ruht. Gefüllt wird dieser mit Wasser.

Varley überschichtet auch eine verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. auf 8 Vol. Wasser) mit einer noch verdünnteren (1 Vol. auf 16 Vol. Wasser) und bringt in erstere, in die durch ein Rohr Kupfersulfatkrystalle eingeschüttet werden, eine Platte oder Spirale aus Kupfer, in letztere einen Stab oder Conus aus amalgamirtem Zink.

Callaud[3]) füllt sein ganz ähnlich construirtes Element zur Hälfte mit Zinkvitriollösung (1:10) und lässt

---

[1]) Compt. rend. (1880) 91, 284. — [2]) Quart. J. of Science (1871), New Ser. 1, 122; vgl. a. Lacroix, Lum. él. (1887) 25, 196. — [3]) Vgl. dazu Helmholtz, Wied. Ann. (1878) 5, 467.

dann durch einen Kautschukschlauch auf den Boden concentrirte Kupfervitriollösung fliessen, bis sie etwa $^1/_2$ cm unter der Zinkelektrode steht. Sie wird durch Krystalle gesättigt erhalten. Nach den Untersuchungen von Gaugain und Cailleret zeigt das einige Zeit gebrauchte Element Wi = 4·5—5·5 S. E. Dieser steigt noch bedeutend, wenn das Kupfersulfat durch Chlorid ersetzt wird. Gleichzeitig sinkt E um 10%.

Nur unwesentlich ist das Element von Trouvé[1]) abgeändert worden. Stellt man nach dem Vorschlage Wilson's[2]) die Elektroden aus je 3 dicht über einander liegenden, unter sich verbundenen Scheiben von je 5 cm Durchmesser her, so kann man dem Elemente Ströme bis zu 1 A. entnehmen. Die Betriebsdauer des Callaud-Elementes will Delany[3]) durch Verminderung der Diffusion erhöhen, indem er das Zink und die Kupfervitriolkrystalle in einen Sack aus Baumwolle einhüllt. Hussey[4]) zersetzt das durch Diffusion hoch steigende Kupfersulfat durch eine in halber Höhe des Elementes angebrachte durchlöcherte Eisen- oder Stahlplatte, ebenso J. Moser[5]).

Der innere Widerstand ist vermindert und die Abscheidung von Kupfer auf dem Zink unmöglich gemacht bei der Modification von Lockwood. Er verwendet als negative Elektrode zwei central über einander an einem Drahte befestigte Kupferspiralen mit entgegengesetzt laufenden Windungen. Die eine befindet sich am Boden des Gefässes, die andere in geringer Entfernung von der eine grosse Oberfläche besitzenden Zinkelektrode.

---

[1]) N.-Hck. 106. — [2]) West. El. (1891) 8, 146. — [3]) A. P. 406997. — [4]) A. P. 406168 u. 406169. — [5]) D. P. 1725/1879.

Der Raum zwischen beiden ist mit Kupfersulfatkrystallen ausgefüllt. Als Erreger dient Zinksulfatlösung.

Um eine Mischung der Flüssigkeiten zu vermeiden, wird bei dem Element von Terquem-Callaud ein Viertel bis zur Hälfte der Kupfervitriollösung pro Tag durch ein mit Hahn versehenes Glasrohr abgezogen, das durch einen seitlichen Tubus in der Nähe des Bodens des Glases geht. Die positive Elektrode, die sich oben befindet, besteht aus 7 mm starkem, 7—12 cm breitem Zinkblech, das zu einer 1 m langen Spirale aufgewickelt ist, die negative Elektrode aus einer am Boden liegenden Kupferscheibe. Der isolirte Ableitungsdraht der letzteren ist von einer Glasröhre umgeben, durch die Kupfervitriollösung eingefüllt wird, und die ausserdem festes Salz aufnimmt. Die Zinkvitriollösung hat 1·20 spec. Gew. bei 20 Grad. Wi = 1·578 O.

Unzweckmässig ist die Abänderung von Plush, der Zinkabfälle in einem Kupferblechsieb als Lösungselektrode einhängt, da der Zinkverbrauch zu gross ist.

Um das Callaud-Element leicht transportirbar zu machen und die Diffusion der Flüssigkeiten zu vermindern, gelatinirt Bolton[1]) eine derselben. Wi wird dadurch nur um 12·5—10·2% grösser als beim gewöhnlichen Elemente. Während der Ruhe diffundirendes Kupfersulfat wird durch Zinkblechschnitzel, die auf die Gelatine gestreut werden (vgl. S. 74), zerlegt, so dass auch bei längerem Gebrauche die Zinkelektrode vollkommen rein bleibt. Es wurden Messungen an folgenden drei Elementen vorgenommen:

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 5.

a) Gewöhnliches Callaud-Element mit Blei als Kathode.

b) Die Anode wurde mit Kupfersulfatkrystallen bedeckt, die durch ein auch den Ableitungsdraht aufnehmendes etwa 4 cm weites Glasrohr nachgefüllt werden konnten. Um die Röhre herum wurde eine gelatinirte Zinksulfatlösung gegossen, und darauf nach dem Erstarren nicht gelatinirte als Elektrolyt für die Zinkelektrode.

c) Die Kathode wurde mit Kupfersulfatkrystallen bedeckt. Darüber befand sich 8 cm hoch gelatinirte Kupfersulfatlösung und dann verdünnte Zinksulfatlösung.

Durch $^1/_9$ O. äusseren Widerstand geschlossen, ergab sich:

	Wi in O.	E in V.	I in A.
für *a*)	16·55—4·90	0·94—1·03	0·066—0·218
» *b*)	18·62—5·40	0·94—1·02	0·061—0·200
» *c*)	18·51—5·37	0·93—1·03	0·062—0·168

Viel grössere Verbreitung als alle anderen Abänderungen des Daniell-Elements hat, namentlich in Deutschland und Russland, die Construction Meidinger's[1]) gefunden. Auf der in ein Drittel der Höhe befindlichen Einschnürung *b* (siehe Fig. 16) des Gefässes *A* steht der Zinkcylinder *Z* mit dem Ableitungsstreifen *c* aus schmalem Kupferblech. Die cylindrisch eingerollte, aus dünnem Blech bestehende Kupferelektrode *e* ragt etwas über die Einschnürung *b* hinüber, ist mit dem Ableitungsdrahte *f* versehen, der durch Guttapercha

[1]) Pogg. Ann. (1859) 108, 602.

oder eine Glasröhre geschützt ist, und befindet sich in dem auf dem Boden von *A* festgekitteten kleineren Gefasse *d*. Die negative Elektrode kann der Ersparniss halber auch aus Blei hergestellt werden. Wählt man die Ableitungen aus demselben Materiale, so brauchen sie nicht umhüllt zu werden, da sie den Angriffen der Agentien widerstehen. Das Gefäss wird mit Wasser,

Fig. 16.

oder zur Erzielung besserer Leitfähigkeit vortheilhafter mit Magnesiumsulfatlösung gefüllt. Als zweiter Elektrolyt dient Kupfersulfat, das in Krystallen in die trichterförmig auslaufende, unten bis auf ein kleines Loch zugeblasene Glasröhre *h*, die von dem Holzdeckel des Gefasses gehalten ist, eingefüllt wird. Es bildet sich concentrirte Kupfervitriollösung, die in dem Gefasse *d* zu Boden sinkt. Sie diffundirt nur äusserst langsam zum Zink. Hat sie es erreicht, so bilden sich natürlich Kupfer-

abscheidungen. Diese können aber, auch wenn sie sehr weit herabhängen, nicht, wie es beim Callaud-Element möglich ist, mit der concentrirten Kupfersulfatlösung in Berührung kommen. Dadurch wird, neben der Reinlichkeit im Gebrauche, die Dauerhaftigkeit des Elementes vergrössert. Die grosse Menge Flüssigkeit gestattet eine lange Benutzung, ehe die entstehende Zinksulfatlösung gesättigt wird und sich dann in Folge ihrer gewachsenen Schwere mit der Kupfersulfatlösung mischen kann. Der Verbrauch des Kupfervitriols ist leicht zu erkennen. Ehe er nicht vollständig ist, bleibt die elektromotorische Kraft bestehen. Diesen Vortheilen stehen als Nachtheile der hohe Preis, der grosse innere Widerstand, der von dem concentrischen Uebereinanderstellen der beiden Elektroden herrührt, und ziemlich bedeutender Platzverbrauch entgegen.

Da die Glasröhre *h* für langen Gebrauch des Elementes nicht genug Kupfervitriol aufnehmen kann, wurde sie bald durch einen mit Krystallen und Wasser gefüllten Ballon [1]) ersetzt (siehe Fig. 17 nach der Construction von Keiser und Schmidt), der unten durch einen paraffinirten Stöpfen, durch den eine Glasröhre geht, verschlossen oder dort zu einer engen Oeffnung ausgezogen ist. Deren Weite muss so bemessen sein, dass nicht zu viel Lösung in das innere Gefäss ausfliessen kann, weil sie sonst zum Zink übertreten würde. Diese Form ist seit 1861 bei der badischen, seit 1869 bei der preussischen Telegraphenverwaltung in Gebrauch und

[1]) Vgl. R. Houdin, Mondes (1866) 11, 184; Dingl. (1876) 217, 382; Koosen, Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 247.

hat in allen Ländern, auch in den chemischen Laboratorien, Eingang gefunden. E = 1·18 V.; Wi = 3—3·5 O.

Die Anwendung gleich weiter Gefässe und bis zum Boden hinabreichender Zinkcylinder hat zwar den Vortheil, das Flüssigkeitsvolumen zu vermehren und den inneren Widerstand zu verkleinern, verhindert aber die

Fig. 17.

Ueberwachung des inneren Gefässes und ermöglicht Kupferwucherungen bis in dieses hinein.

Das Element von Davis ist eine getreue Nachbildung des Meidinger'schen, das von Vérité im Wesentlichen dasselbe. Auch das von Böttcher[1]) weicht nur in der Construction ein wenig ab.

Pollak ordnet den Zinkcylinder unten, einen unten mit Kupfer überzogenen Kohlencylinder oben an und

[1]) Wied. Beibl. (1894) 18, 773.

füllt das Glas mit Ammoniumchloridlösung. Als zweiter Elektrolyt bildet sich dann Kupferchlorür.

Krüger[1]) hängt den Zinkcylinder am Rande des Glases auf und lässt ihn nicht bis zum Boden reichen. Durch von ihm ausgehende Holzstäbe wird der am Boden auf drei Füssen stehende Kupfercylinder gehalten. Die Kupfervitriolkrystalle werden von oben in diesen Cylinder geworfen. Das Element ist billiger als das Meidinger'sche und besitzt einen geringeren inneren Widerstand, zeigt aber auch eine kleinere elektromotorische Kraft. Ausserdem wird das Kupfer an der Berührungsfläche der Kupfervitriol- und Zinkvitriollösung leicht zerstört.

Um dies zu vermeiden, umgiebt Candido[2]) den Kupfercylinder mit einer Glas- oder Porzellanröhre, die drei Ansätze zur Aufnahme des Zinkcylinders besitzt. Der unten in eine Scheibe auslaufende Kupfercylinder ist an mehreren Stellen durchbrochen und mit feuchtem Sand gefüllt, auf dem die Kupfervitriolkrystalle liegen. Als Füllflüssigkeit dient Schwefelsäure (1:20).

Viel einfacher und billiger ist das Modell der deutschen Telegraphie, bei dem eine Bleischeibe, auf die Kupfervitriolkrystalle geworfen werden, sich am Boden des Gefässes befindet, während ein bis zur Mitte in dieses hineinragender Zinkcylinder auf seinem Rande hängt. Zur Beschickung dient Bittersalzlösung.

Pincus[3]) will den inneren Widerstand dadurch vermindern, dass er über einer horizontalen Kupferscheibe eine Zinkscheibe anbringt. Durch Löcher dieser Scheiben

---

[1]) Brix' Zeitschr. (1867) 13, 23; Abänderung von Gethins, A. P. 393639. — [2]) Mondes (1887) 13, 681; Dingl. (1867) 185, 86. — [3]) Brix'Zeitschr. (1867) 14, 218.

gehen bis zum Boden eine Trichterröhre zum Einfüllen von Kupfervitriol und ein Heber zum Erneuern der Kupfersulfatlösung und zur Veränderung des Standes der Flüssigkeitsschichten.

Um den Heber zu vermeiden, tubulirt Rollet das Elementenglas seitlich (ähnlich wie Terquem-Callaud, vgl. S. 75) und verbindet den Tubus durch einen Kautschukschlauch mit einem seitlich stehenden Cylinder, der Kupfervitriolkrystalle und Wasser enthält. Das spiralförmig gewundene Kupferband liegt am Boden. Das durchlöcherte, gegen die Mitte abgeschrägte Zink ist im Holzdeckel verschiebbar. Zur Füllung dient Magnesiumsulfatlösung von 1·01 specifischem Gewicht. Nach dem Gebrauche wird der Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn verschlossen und das Element bis zur Entfärbung des Elektrolyten kurz geschlossen. Der innere Widerstand ist nicht zu gross, die Stromstärke ändert sich in neun Stunden nur etwa im Verhältnisse 175:186.

W. Thomson[1]) wendet bei seiner dem Pincus-Element ähnlichen Construction rostförmige Zinkelektroden an. Auch schlägt er vor, die gesättigte Kupfervitriollösung (specifisches Gewicht 1·18) über eine gesättigte Zinkvitriollösung (specifisches Gewicht 1·44) zu schichten, also umgekehrt wie gewöhnlich aufzubauen. Es kann dann allerdings die Zinksulfatlösung bei zunehmender Anreicherung sich nicht mehr mit der Kupfersulfatlösung mischen, aber die Gefahr liegt nahe, dass ausgeschiedenes Kupfer auf das Zink niederfällt und so das Element allmählich unwirksam macht.

---

[1]) Phil. Mag. (1871) [4] 41, 538.

In Meidinger-Elementen bringt G. Laura[1]) eine horizontale Scheidewand an, die aus zwei durch Leinen getrennten teigigen Schichten, einer oberen aus Eibischwurzel, einer unteren aus Holzmehl, beide mit gesättigter Natriumchloridlösung durchtränkt, besteht.

H. N. Warren[2]) füllt das Daniell-Element nur mit Kupfersulfatlösung. Das Zink wird durch Umhüllen mit Asbestpapier vor directem chemischen Angriffe geschützt. Paillard[3]) ersetzt in seiner ähnlichen, Voltagène genannten Batterie, deren gleichnamige Elektroden unter sich ähnlich wie beim Accumulator verbunden sind, Kupfer durch Blei.

Mauri[4]) bedeckt den horizontalen, auf dem Boden des Elementenglases liegenden Arm eines ⊥-förmigen Kohlenstabes mit Graphitpulver, schüttet darauf Schwefelblumen, legt ein Papierblatt darüber und giebt darauf eine Schichte Blende. Der verticale Arm des Kohlenstabes ist von einer mit Kupfersulfatlösung gefüllten Glasröhre umgeben. Den übrigen Raum des Glases, auf dessen Rand ein Zinkcylinder hängt, erfüllt Kochsalzlösung. Auf der Kohle scheidet sich Kupfer ab, das sich mit dem Schwefel verbindet. Bei einer anderen Anordnung wird ein Thondiaphragma verwendet, das den Kohlenstab, die Kupfersulfatlösung und das Schwefelpulver aufnimmt, während der Zinkcylinder in Kochsalzlösung ausserhalb steht. Da Schwefelkupfer elektronegativer als Kupfer ist, übersteigt die elektromotorische Kraft dieses Elementes die des Daniell'schen (1·4 V.).

---

[1]) D. P. 84715. — [2]) Chem. N. (1890) 62, 4. — [3]) Bull. intern. de l'él. 1890, 123. — [4]) Nuovo Studio sulle pile elettriche, Milano 1881, pag. 146; Wn. I, 863.

Auch Mac Donald[1]) stellt das Zink in gesättigte Natriumchloridlösung in einer porösen Thonzelle. Um diese herum ist ein Kupferdraht schraubenförmig gewunden. Den Aussenraum erfüllen Kupfersulfatkrystalle und -Lösung. Wendet man statt der Krystalle Kohlenstückchen an, so erhält man nach und nach durch Niederschlag von Kupfer darauf eine sehr grosse Kathodenoberfläche. Das Element soll einfach, billig und doch kräftig sein.

Weare schlägt Kupfer in gesättigter Kupferchloridlösung und Zink in gesättigter Calciumchloridlösung vor, Strache[2]) Kupfer in verdünnter Kupfernitratlösung und Zink in concentrirter Natriumchloridlösung, Eisenlohr[3]) Kupfer in halb gesättigter Kupfersulfatlösung und Zink in Kalium- oder Natriumbitartratlösung. Dowse[4]) stellt vier durch einen Ring parallel verbundene Zinkkreuze in ebenso viel mit Chromsäuremischung gefüllte Thonzellen und umgiebt diese mit einer sternförmigen Elektrode aus Kupferblech in Kupfersulfatlösung.

Gerippte Kupfercylinder verwendet Dancer[5]), gerippte Cylinder aus Tabaksblei Spencer[6]).

Buff nimmt statt Zink ein flüssiges Zinkamalgam, Grove[7]) und Ryhiner, sowie neuerdings Buell[8]) im Meidinger-Elemente Eisen, Jacobi Silber in Kaliumcyanidlösung.

---

[1]) E. P. 8808/1894. — [2]) Dingl. (1861) 160, 118. — [3]) Pogg. Ann. (1879) 78, 65. — [4]) E. P. 8589/1891. — [5]) Mech. Mag. 40, 215. — [6]) Ann. of. Electr. 3, 591; Pogg. Ann. (1840) 51, 374. — [7]) Phil. Mag. (1838) 13, 43. — [8]) A. P. 523758/1894.

c) Das Grove- und das Bunsen-Element.

W. R. Grove[1]) verwendet als Depolarisator Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·31—1·38. Diese oxydirt den an der negativen, aus Platin bestehenden Elektrode abgeschiedenen Wasserstoff zu Wasser, während sie selbst zu Untersalpetersäure und anderen Stickstoffoxyden reducirt wird. Bei längerem Gebrauch kann die Reduction sogar bis zu Ammoniak fortschreiten. Durch ein Thondiaphragma von der Salpetersäure geschieden, befindet sich amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 : 12). Die ersten Elemente dieser Art waren mit Hilfe einer Thonpfeife hergestellt. Bei späteren befanden sich die Salpetersäure und das Platin in parallelepipedischen Thongefässen, die von der Zinkplatte umgeben waren.

Da die viereckigen Thontröge leicht zerbrechlich sind, das geringe Volumen Salpetersäure sich schnell mit Untersalpetersäure sättigt und sich stark erwärmt, die Säuredämpfe die Klemmen stark angreifen und die Zinkbleche am Buge leicht brechen, ist es angebracht, die Platinbleche in einen entsprechend aufgeschlitzten Porzellandeckel durch geschmolzenen Schwefel einzukitten und sie dann in einen die Salpetersäure ent-

[1]) Phil. Mag. (1839) [3] 15, 287; Compt. rend. 8, 567; Pogg. Ann. 48, 300; 49, 511.

haltenden Thoncylinder einzusenken (siehe Fig. 18). Die negativen Elektroden, die ohne Schaden die Thonzelle berühren können, bestehen aus einem cylindrischen, nicht zu dünnen Platinbleche, oder besser nach dem Vorschlage Grüel's[1]) aus zwei Blechen, die kreuzförmig durcheinander gesteckt sind, oder, was am empfehlenswerthesten ist, nach Poggendorff's[2]) Angabe, aus einem S-förmig gebogenen Platinbleche (siehe Fig. 19). Man kann die Elektrode auch nach einem anderen Vorschlage desselben Forschers[3]) aus zwei C-förmig gebogenen, mit ihren convexen Seiten einander beruhrenden Platinblechen bilden, die an einem aufgeschlitzten Platindraht

Fig 18.

Fig. 19.

[1]) Pogg. Ann. (1840) 51, 331. — [2]) Pogg. Ann. (1841) 54, 425. — [3]) Pogg. Ann. (1868) 134, 478.

festgenietet sind. Dieser selbst wird unten am Deckel durch eine Mutter aus dickem Platinblech festgehalten und trägt oberhalb die Verbindungsklemme. Damit die Platinbleche nicht spröde werden, müssen sie ab und zu auf Rothglut erhitzt werden.

Den Deckel kann man nach Morse[1]) auch aus Zeiodelit (Gemenge aus 20—30 Theilen Schwefel und 24 Theilen Glas- oder Bimssteinpulver) formen. Nicht so gut, weil durch Salpetersäure angreifbar, ist der von Böttger[2]) und Poggendorff[3]) vorgeschlagene Serpentin.

Wigner will zwei Zinkplatten in Quecksilber tauchen lassen, das den Boden des Elementengefässes bedeckt.

Um die Diffusion des einen Elektrolyten in den anderen zu hindern, schaltet Morse[4]) concentrirte Schwefelsäure mit Hilfe eines zweiten Thongefässes dazwischen. Przibram, Scholz und Wenzel[5]) verwenden zu demselben Zwecke verdünnte Schwefelsäure, O. Behrend[6]) Sand, Asbest oder dergleichen. Wie schon früher (siehe S. 73) erwähnt, wächst dadurch Wi.

E = 1·6—1·9 V. nimmt nach Fromme[7]) bei schwachen Strömen mit der Aenderung der Concentration der Salpetersäure von 96 zu 55 und zu 20 $^0/_0$ allmählich im Verhältnisse 399·3 : 360 : 336·2 ab. Aendert sich die Concentration der Schwefelsäure von 25—35 $^0/_0$, so wächst E, fällt aber ziemlich schnell bei stärkeren Concentrationen. Bei den gewöhnlich verwendeten Procentgehalten

---

[1]) Arch. de l'Él. (1843) 3, 651. — [2]) Zeitschr. phys. Ver. zu Frankfurt 1862 bis 1863. — [3]) Pogg. Ann. (1864) 122, 496. — [4]) Arch. de Él. (1843) 3, 651; ähnlich Zalinski-Mikorski beim Bunsen-Element. — [5]) Zeitschr. Instrum. (1885) 5, 109. — [6]) Centralbl. Elektr. (1887) 9, 497. — [7]) Wied. Ann. (1879) 8, 326.

der Säure beträgt die Aenderung der elektromotorischen Kraft höchstens 2%. Wi = 0·15 O. für ein Element von 20 cm Höhe und 9 cm Durchmesser.

Löst man in der concentrirten Salpetersäure Chromsäure, überzieht das Platinblech mit Platinmohr, verwendet als Diaphragma Zellen aus Retortengraphit und stellt das Zink in Salzsäure, Schwefelsäure oder besser noch Alkalilauge, so erhält man nach J. Gesner eine sehr kräftige und constante Batterie.

Um das Element zu allgemeinem Gebrauch, für den es zu theuer ist, geeignet zu machen, ersetzt Callan[1]) das Platin durch platinirtes Blei. Die nicht mit Platin bedeckten Stellen überziehen sich mit einer schützenden Schicht von Bleisulfat, da der Flüssigkeit um die negative Elektrode auf 2 Theile concentrirter Salpetersäure 4 Theile concentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind. Ein weiterer Zusatz von 2 Theilen concentrirter Salpeterlösung soll die Leitfähigkeit erhöhen. Die elektromotorische Kraft der sehr constanten Kette ist nach Poggendorff[2]) gleich derjenigen der Grove'schen. Aus platinirtem dünnen Silberblech, Zink- und Chlorchromsäure (Lösung von z. B. 100 g Chromsäure in 200 cm^3 Salzsäure) setzte Renard eine Kette für Zwecke der Luftschifffahrt zusammen.

Billiges Kathodenmaterial erhielt Cooper[3]) durch Anwendung von Kohle oder Graphit, Schönbein[4]) durch die von Retortenkohle.

Phil. Mag. (1847) 31, 81. — [2]) Pogg. Ann. (1847) 72, 495. — [3]) Phil. Mag. (1840) 16, 35. — [4]) Pogg. Ann. (1840) 49, 589.

Letzteren Vorschlag nahm Bunsen[1]) auf und bildete ihn weiter aus. Aus einem innigen Gemenge von 2 Theilen Backkohle und 1 Theil Koks werden Cylinder geformt und diese in Eisenblechformen Rothglut ausgesetzt. Um sie dichter und fester zu machen, werden sie nach Reiset[2]) wiederholt mit concentrirter Zuckerlösung oder mit Steinkohlentheer getränkt und in den Formen unter Luftabschluss zur Weissglut erhitzt. Aus indischem Rohre hergestellte Faserkohle will Fisher[3]) verwenden.

Die älteren Constructionen des Bunsen-Elementes werden kaum noch benutzt und seien deshalb auch hier nicht weiter besprochen.

Bei späteren Constructionen[4]) steht in dem mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·31—1·38 gefülltem Glase der unten offene, am oberen Rande mit Wachs oder Paraffin getränkte Kohlencylinder. Dieser ist von Löchern durchsetzt, die von der äusseren zur inneren Wand schräg abwärts gehen und so ein leichtes Entweichen der Stickstoffoxyde gestatten. In dem Kohlencylinder steht die poröse Thonzelle, in dieser in verdünnter Schwefelsäure ein Blechcylinder oder ein gegossenes massives Kreuz aus amalgamirtem Zink. Zur Stromableitung und zur Verbindung mehrerer Elemente werden um den Kohlencylinder kupferne Ringe durch eine Schraube fest angezogen. An diesem befestigte Blechstreifen werden durch eine Schraube in dem Einschnitt des Bleistreifens festgehalten, der an den Zinkcylinder des nächsten Elementes angelöthet ist.

---

[1]) Pogg. Ann. (1842) 54, 417; 55, 265. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1843) [3] 8, 35. — [3]) E. P. 15597/1891. — [4]) Vgl. Casselmann, Ueber die Kohlenzinkkette. Marburg 1844.

Siemens & Halske legen zwischen Kohlencylinder und Kupferring noch einen aufgeschnittenen Bleiring, an den nach Vorschlägen Girouard's[1]) zum besseren Contacte mit der Kohle noch ein Platinplättchen angelöthet wird, und verbinden den vom Kupferring ausgehenden Bleistreifen durch eine Klemmschraube mit einem in den Zinkcylinder des nächsten Elementes eingegossenen Kupferdraht. Stöhrer firnisst den an den Kohlencylinder gekitteten Kupferring innen und schraubt in eine Ausbiegung desselben eine Kupferplatte ein, die an einen vom Zink des nächsten Elementes kommenden Draht festgelöthet ist. v. Babo versieht einen vom Zink ausgehenden starken Draht am Ende mit einem innen platinirten gekrümmten Kupferblech, das durch eine Klemmschraube von aussen gegen den Kohlencylinder des nächsten Elementes gedrückt wird. Man umgiesst die Köpfe der Kohlencylinder wohl auch mit Gusseisen oder tränkt sie mit Wachs und überzieht sie dann galvanoplastisch mit Kupfer (Worlée[2])). Einfach, aber nicht besonders empfehlenswerth ist es, den vom Zink ausgehenden Blechstreifen am Ende mit einem kupfernen Kegel zu versehen und diesen in eine entsprechende Vertiefung der Kohle einzudrehen. Am besten stellt man die Verbindungen wohl durch Klemmschrauben, die immer gut blank zu halten sind, her. Wie Fig. 20 zeigt, werden dann die Elektroden verschieden hoch gewählt und auch zuweilen umgekehrt als wie oben beschrieben angeordnet. Wenn die Zinkcylinder unten sehr stark angegriffen sind, was immer schneller wie oben geschieht, kehrt man sie um.

---

[1]) Mondes (1875) 37, 272. — [2]) Dingl. (1861) 160, 156.

Klemmen und Leitungsdrähte schützt man vor den Angriffen durch die Säuredämpfe nach Beilstein und Jawein[1]) durch Einreiben mit Oleonaphta, Vaselin u. dgl. Die Belästigung durch die Stickstoffoxyde will Beetz[2]) dadurch vermeiden, dass er über die im Kreise angeordnete Batterie einen Glasmantel stülpt, der durch

Fig. 20.

einen eisernen Stab in der Mitte gehoben werden kann. An dem Stabe hängt ein mit gebranntem Kalk gefülltes Blechgefäss. Die Elemente sind mit Quecksilbernäpfen versehen, die mit ebensolchen in dem Holzdeckel des Glasmantels befindlichen in Verbindung gesetzt werden können. Chemische Mittel zur Zerstörung der Dämpfe werden wir weiter unten kennen lernen.

---

[1]) Zeitschr. anal. Ch. (1880) 19, 789. — [2]) Dingl. (1870) 198, 488.

Für gewöhnlich kann von den 45% N_2O_5 in der Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·31 nur etwa ein Viertel nutzbar gemacht werden, da durch das bei der Reduction der Salpetersäure gebildete Wasser diese verdünnt wird und schon bei einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·25 Polarisation und dadurch Schwächung der elektromotorischen Kraft eintritt, wenn etwas dichte Ströme entnommen werden. Durch einen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure kann die Verdünnung der Salpetersäure vermieden werden. Eine weitere Ausnützung der Salpetersäure erzielt man auch, wenn man die Untersalpetersäure durch Einleiten von Luft wieder zu Salpetersäure oxydirt. Nach d'Arsonval[1]) ist es angebracht, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnte Salpetersäure mit Kupfervitriol zu sättigen. Bei nicht sehr dichten Strömen löst sich dann das ausgeschiedene Kupfer gleich wieder, bei dichteren bleibt es abgeschieden, so dass in diesem Falle ein Daniell-Element vorliegt.

Lange gebrauchte Kohlencylinder werden nach Osann[2]) durch Auskochen mit Wasser und Sodalösung, dann mit Wasser allein gereinigt. Nach jedem Gebrauche ist die Reinigung nicht vorzunehmen, da das Element nur dann sofort seine volle Wirksamkeit entfaltet, wenn die Kohle und der Thoncylinder schon von Säure durchtränkt sind.

E nach Fromme[3]) = 1·6—1·9 V., wenn die Kette durch grosse Widerstände geschlossen wird und die Salpetersäure noch mindestens 55% HNO_3 enthält. Bis

[1]) Lum. él. (1881) 3, 136, 196, 234, 264, 412; 4, 121. — [2]) Dingl. (1865) 178, 164. — [3]) Wied. Ann. (1879) 8, 326.

zu 20⁰/₀ bleibt sie ziemlich constant. Bei der Schliessung durch kleinere Widerstände ist sie grösser als die der Grove'schen. Sie bleibt nach Poggendorff[1]) bei Entnahme starker Ströme und längerem Gebrauch viel eher constant als die des Daniell'schen Elementes, da die Salpetersäure zehnmal so viel zur Oxydation des Wasserstoffes verwendbaren Sauerstoff enthält, als das Kupfersulfat. Wi ist im Durchschnitt etwas grösser als der des Grove'schen, aber immerhin etwa noch zweimal so klein als der des Daniell'schen Elementes.

Emmer[2]) bildet die Elektroden aus mehreren horizontal über einander liegenden, durch Isolationsstücke getrennten und durch Bolzen leitend verbundenen Platten. Diese haben alle in der Mitte ein Loch, durch das die zur Aufnahme der anderen Elektrode bestimmte poröse Zelle geht. Die büchsenförmige Kohlenelektrode, die durch Pech in einen Behälter eingekittet ist, nimmt bei S. Miller[3]) die depolarisirende Flüssigkeit und die poröse Zelle auf. Letztere ist durch eine poröse Wand in zwei ungleiche Behälter getheilt, einen für die Zinkelektrode und Wasser, den anderen für die Säure. Bei Davis[4]) umschliesst die oben mit Flansch versehene Kohle zwei durch eine durchlochte Scheidewand getrennte Kammern. Die eine ist mit dem Depolarisator gefüllt und unten geschlossen. Die andere, unten offene, nimmt das Zink auf, das isolirt durch die Kohle geht. Der isolirende Gummiring ist mit Längsrinnen versehen, durch die Luft und Gase entweichen können. D'Almeida[5])

---

[1]) Pogg. Ann. (1842) 57, 101. — [2]) A. P. 454724. — [3]) E. P. 14322/1888; A. P. 166177; F. P. 201018. — [4]) A. P. 489938. — [5]) Compt. rend. (1870) 71, 774.

und Gawalowski[1]) stellen eine Bunsen-Batterie in der Form des Cruikshank'schen Trogapparates her. Saschinoff[2]) setzt das Element durch Umkehren ausser Thätigkeit. Tommasi glasirt die Thonzelle in der unteren Hälfte und füllt sie so weit mit Salpetersäure. Durch den Deckel der Zelle geht bis zur Mitte ein Kohlenstab, der den vierten Theil des Raumes der Zelle einnimmt, und ein Aluminiumstab mit einem daran hängenden Halbcylinder aus Porzellan, der ebenfalls den vierten Theil des Volumens der Zelle ausmacht. Wird dieser Porzellancylinder in die Salpetersäure gesenkt, so verdrängt er einen entsprechenden Theil, der dann die Kohle umspült. Die ringförmigen, mit einer Rinne zur Aufnahme von Quecksilber versehenen Zinke liegen in einer oberen Ausbuchtung des Elementenglases. Crowdus[3]) bildet einen Theil des Diaphragmas durch die Kohle selbst.

Delaurier und d'Arsonval[4]) wollen die Polarisation vermindern, indem sie als negative Elektrode mehrere Kohlenstäbe anwenden, die oben mit einander verbunden sind. Den einspringenden Winkeln der kreuzförmig aus vier Kohlenplatten zusammengeschobenen positiven Elektrode stellt Mac Donald[5]) dicht an der Aussenwand der Thonzelle vier Zinkstäbe gegenüber. Poudroux[6]) gebraucht einen äusseren hohlen und einen inneren massiven Kohlencylinder. Deleuil[7]) wendet statt der künstlichen Kohle die an den Wänden der

[1]) Pogg. Ann. (1874) 153, 626. — [2]) Carl's Rep. (1870) 6, 171. — [3]) E. P. 5638/1891. — [4]) Lum. él. 8, 136. — [5]) A. P. 428116. — [6]) A. P. 457430. — [7]) Compt. rend. (1849) 28, 672.

Gasretorten sich ablagernde an, die sehr hart und wenig porös ist; Reinsch Koksstaub, in dem ein Koksstab steht.

Silliman[1]) formt die negative Elektrode aus einem Gemenge von Graphit und Thon, ebenso Faure[2]). Letzterer gibt ihr eine flaschenförmige Gestalt, höhlt sie aus und füllt die Salpetersäure hinein.[3]) Sie wird umgeben von dem in Schwefelsäure stehenden Zinkcylinder. Die elektromotorische Kraft soll um ein Zehntel kleiner sein als die eines Grove'schen Elementes. Die Leistungen scheinen nicht zu befriedigen.

---

[1]) Silliman's J. (1843) 44, 180. — [2]) Lum. él. 1879, 113. — [3]) Aehnliche Construction gaben schon früher Liais und Fleury (1852), sowie Miergues (1868) an.

d) Elemente nach dem Typus des Grove'schen und Bunsen'schen.

Die **negative Elektrode** ist auch vielfach aus Eisen, Silber, Aluminium und Antimon hergestellt worden.

Die Thatsache, dass Eisen in starker Salpetersäure in den passiven Zustand übergeht und durch die Oxydoxydulschicht, die diese Unlöslichkeit veranlasst, stark elektronegativ wird, hat zuerst Hawkins[1]) und ein Jahr später Olfers zur Construction von »Eisen-Elementen« benutzt. Man setzt entweder nach Callan's Vorschlag die massiven Eisenkreuze in die Thonzelle oder stellt nach Schönbein's[2]) Anordnung in diese das Zink und umgiebt sie mit einem Gemisch aus 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, das sich in einem gusseisernen Topf befindet. Die Constructionen von Wöhler und Weber, sowie von Belloni werden wir weiter unten besprechen.

Die Vortheile dieser Elemente vor den Grove schen und Bunsen'schen, denen sie nach E und Wi gleichen, bestehen darin,[3]) dass die Anschaffungskosten

---

[1]) Phil. Mag. (1840) 16, 115. — [2]) Pogg. Ann. (1842) 57, 36; vgl. a. Poggendorff, ebenda (1841) 54, 430. — [3]) N.-Hck. 163.

geringer werden, die Elektroden fester sind, keine Salpetersäure zurückhalten und geringeren Widerstand besitzen, die Berührungsstellen leicht gereinigt werden können und kein Widerstand an der Befestigungsstelle der Poldrähte herrscht. Dagegen zeigen sie den Nachtheil, dass die Elektroden ziemlich schwer sind und dass sie sich, wenn die Salpetersäure verdünnter wird, darin lösen. Aus diesem Grunde, und weil sich bald ein in der Säure unlösliches Eisensalz bildet, kann die Salpetersäure nicht sehr lange verwendet werden. Uelsmann[1]) schlägt als negative Elektrode Siliciumeisen vor, da dieses sich weder in concentrirter noch in mässig verdünnter Salpetersäure löst. Man kann mit dieser Elektrode 10% des Salpetersäuregehaltes mehr ausnutzen als mit der einfachen Eisenelektrode.[2])

Bouillon[3]) verwendet als elektronegatives Metall Silber in Königswasser; Wöhler[4]) Aluminium, das dabei passiv wird, in concentrirter Salpetersäure und stellt ihm als positive Elektrode Aluminium in sehr verdünnter Natronlauge oder Salzsäure gegenüber, anstatt dessen man natürlich auch Zink in Schwefelsäure nehmen kann, wie Buff (1857) that; E = 1·44 V.; Kukla[5]) Antimon oder Phosphor- oder Chromantimon oder andere Antimonlegirungen in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Braunstein, während durch ein Diaphragma getrennt davon amalgamirtes Zink in Kochsalzlösung steht; Böttger Antimon in Schwefelsäure gegenüber amal-

[1]) Pol. Notizbl. (1881) 36, 285. — [2]) Zeitschr. angew. Elektricitätslehre (1881) 3, 78. — [3]) Compt. rend. (1866) 63, 943. — [4]) Götting. Nachr. Beibl. 1880, 441. — [5]) Athen. 1853, 1166.

gamirtem Zink in einem Gemisch von Natriumchlorid- und Ammoniumsulfatlösung.

De Méritens verwendet nach Maleterra[1]) mit platinirtem Blei bedeckte Kohlenplatten. Das entstehende Zinksulfat soll unter Verwendung von Eisenanoden zerlegt werden. Die Behauptung, dass so billig Ströme im Grossen erzeugt werden könnten, ist unter Anderem durch thermochemische Berechnungen Umbreit's[2]) u. A.[3]) widerlegt worden. Die Kosten werden vielmehr mindestens dreimal so hoch wie bei Maschinenbetrieb. Bestätigt wurden die Zweifel durch Versuche Hospitalier's[4]). E der offenen Kette war 1·8 V., sank aber sogleich nach Schluss auf 0·8 V. Bei Entnahme von 6·8 A. fiel sie von 0·68 auf 0·5 V., wenn bis zur halben Erschöpfung der Flüssigkeit gearbeitet wurde. Zur Erzeugung von 1 KW-St. wurden 5—7 kg Schwefelsäure von 66 Grad Bé. und 2·18 kg Zink im Gesammtwerthe von 2½ Frs. verbraucht. Neuerdings will die Société anonyme des brevets étrangers de Méritens[5]) den positiven Pol aus zwei einen geschlossenen Raum einschliessenden platinirten Bleiplatten bilden. Um die Gase leicht und rasch abzusaugen, sind die Platten von Einschnitten oder pyramidenförmigen Löchern durchbrochen, die unter einem Winkel von 45 Grad verlaufen. In den Lochwandungen liegt das Blei frei.

Um den Depolarisations-Elektrolyten besser auszunutzen, will Schönbein im Grove-Elemente auf 2 Theile Salpetersäure 1 Theil Schwefelsäure, Leroux[6])

---

[1]) Lum. él. (1891) 39, 331, 470. — [2]) El. Anz. 1891, 431. — [3]) Tel. J. a. El. Rev. (1891) 28, 226. — [4]) Electricien Paris [2] 1, 159, 243, 437. — [5]) D. P. 65488. — [6]) Compt. rend. (1853) 37, 356.

im Bunsen-Elemente auf 1 Theil Salpetersäure 10 bis 20 Theile Schwefelsäure, Wigner auf 2 Theile Salpetersäure 5 Theile Schwefelsäure zusetzen. Sosnowski's Element, aus Kohle in einem Gemisch von 1 Volumen Salpetersäure von 36 Grad Bé., 1 Volumen Schwefelsäure von 26 Grad Bé., 1 Volumen Salzsäure und 1 Volumen Wasser, und aus Zink in Potasche- oder Sodalösung bestehend, zeigt nach E. Meylan E = = 2·37 V. Diese Elemente dürften kaum constant sein.

Für die Wahl der richtigen Ersatzmittel ist nach G. Wiedemann[1]) zu berücksichtigen:

1. Ob sie die Polarisation aufheben, und wie gross die Stromdichte sein kann, bei der dies noch stattfindet.[2])

2. Wie viel zur Oxydation verwendbaren Sauerstoff sie im Vergleich zur Salpetersäure liefern können.

3. Wie gross elektromotorische Kraft und innerer Widerstand im Verhältniss zu denselben Grössen bei der mit Salpetersäure beschickten Kette sind.

4. Wie theuer die zur vollständigen Oxydation des Wasserstoffes nöthige Substanzmenge ist.

Ueberhaupt ist zu bedenken, dass nach Untersuchungen Sprague's[3]) Salpetersäure am besten depolarisirt, weniger gut Chromsäure und Natriumbichromat, viel schlechter Kaliumbichromat. E kann nach Burch und Veley[4]) durch künstlichen Zusatz von salpetriger Säure zur Salpetersäure erhöht werden.

---

[1]) Wn. I, 875. — [2]) Vgl. d'Arsonval, Lum. él. (1881) 4, 412. — [3]) Tel. J. u. El. Rev. (1891) 28, 453. — [4]) El. Eng. Lond. (1890) 6, 512.

Kaliumnitrat oder Natriumnitrat, die von Makrell[1]) und Deroy (1848) vorgeschlagen wurden, sind, wenigstens allein, nicht wirksam genug. Besser depolarisiren sie zusammen mit Salzsäure, wie Dering[2]) und Leblanc empfohlen haben, oder mit Schwefelsäure, die Leblanc, Holmes, Emmens und Bourke[3]), Tommasi und Buffet[4]) zusetzen. Das letztere Gemisch gestattet die Verwendung von platinirtem Kupfer an Stelle von Platin. L. & G. Hoppe[5]) stellen die Kohle in eine stark concentrirte Lösung von Salpeter, Eisensalz und Schwefelsäure, das Zink in Kaliumchloridlösung. Dupré[6]) erhöht die Wirkung durch Zusatz von Kaliumbichromat zu dem Salpetersäuregemenge, ebenso S. Miller[7]), der auch noch Natriumchlorid zufügt. Das von Mullins[8]) vorgeschlagene und z. B. von Leblanc und Wolcott Gibbs angewendete Ammoniumnitrat zeigt dieselbe Schwäche wie das Kaliumnitrat und Natriumnitrat.

Den Luftsauerstoff will d'Arsonval[9]) dadurch zur Depolarisation dienstbar machen, dass er ihn durch eine die Kohle umgebende Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt.

Verwendet man nach dem Vorschlage Landolt's 2·25%ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd als Depolarisator, so zeigt E der Ketten nach A. König[10]) im Vergleich zum gewöhnlichen Grove- und Bunsen-Element folgende Werthe:

---

[1]) Phil. Mag. (1842) 21, 61. — [2]) Dingl. (1856) 180, 332. — [3]) Elektr. Zeitschr. (1885) 6, 34. — [4]) Bède u. Lucion, Rev. intern. de l'él. (1890) 11, 404. — [5]) D. P. 49208. — [6]) Polyt. Notizbl. (1885) 40, 236. — [7]) E. P. 14323/1888. — [8]) Inst. 1842, 429. — [9]) Compt. rend. (1885) 100, 1165. — [10]) Wied. Ann. (1882) 17, 347.

	im Anfange	nach 50 Minuten
Gewöhnliches Grove-Element . . .	1·74 D.	1·65 D.
Grove-Element mit H_2O_2	1·43 D.	1·21 D.
Gewöhnliches Bunsen-Element . .	1·67 D.	1·50 D.
Bunsen-Element mit H_2O_2	1·41 D.	1·32 D.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zum Wasserstoffsuperoxyd wird die elektromotorische Kraft noch weiter herabgedrückt.

H. N. Warren[1]) stellt die Kohle in concentrirte Arsensäurelösung, E = 1·5 V.; Van den Eynde in Alaun; Delaurier in eine Lösung aus 29 Th. Bleiacetat und 7 Th. Natriumchlorid oder Calciumchlorid oder Kaliumacetat in 10 Th. Wasser.

Durch Zinnchlorid depolarisirt L. Maîche (bei Zink in verdünnter Salzsäure E = 1·5 V). Das von Daniell[2]) vorgeschlagene Platinchlorid-Element ist für die Praxis zu theuer, noch dazu, da E nach Jacobi[3]) nur $^2/_3$ der des Grove'schen beträgt.

Ein Eisenchlorid-Element stellte auf Anregung von J. von Liebig zuerst H. Buff[4]) zusammen. Säuert man die Chloridlösung mit 4—5% des Salzes an concentrirter Salzsäure an, oder setzt man ihr nach Gérardin[5]) Königswasser zu und verwendet an Stelle der verdünnten Schwefelsäure concentrirte Natriumchlorid-

[1]) Chem. N. (1890) 62, 4. — [2]) Introduction to Chemical Philosophy. — [3]) Pogg. Ann. 58, 844. — [4]) Ann. Chem. Pharm. (1854) 92, 117. — [5]) Compt. rend. (1869) 62, 700.

lösung, so ist bei nicht zu dichten Strömen die elektromotorische Kraft, die des Daniell-Elementes gleich 100 gesetzt, 130—137 gegen 178 beim Bunsen-Element. Wenn es gelänge, das Element constanter zu machen, würde sich sein Gebrauch empfehlen, da es billig zu unterhalten ist, nicht, wie das Bunsen'sche, schädliche Dämpfe ausstösst und eine grössere elektromotorische Kraft und eine längere Lebensdauer besitzt als das Daniell'sche. Duchemin[1]) verwendet nicht angesäuerte 30grädige Eisenchloridlösung und im Anodenraum Natriumchloridlösung (1·25 : 1); E = 1·35 V. L. Ponci[2]) setzt ein Element aus Kohle in Eisenchloridlösung, Diaphragma, darin Eisen in Eisenchlorürlösung zusammen (beide Flüssigkeiten 35° Bé.); E = 0·99 V. Auch Bacco[3]), Guignet[4]) und Reynolds[5]) schlugen Eisenoxydsalze als Depolarisatoren vor. Delaurier[6]) verwendet Ferrisulfatlösung mit freier Schwefelsäure und als positives Metall Eisen. Senet schlägt Eisenammoniakalaun vor. Lacombe regenerirt das durch Sauerstoffabgabe reducirte Ferrisalz, indem er ihm von vornherein eine gesättigte Kaliumchloratlösung und Schwefelsäure zusetzt. Gassner[7]) imprägnirt die Kohle mit Eisenoxydhydrat und nimmt als Elektrolyten ein Ammonsalz. Wilbrant verwendet im Kathodenraum Ferrosulfatlösung, die festes Salz enthält, im Anodenraum Ammoniumchloridlösung.

[1]) Compt. rend. (1865) 60, 458; vgl. a. A. v. Echer, Pogg. Ann. (1866) 129, 93. — [2]) L'Elettricista (1877) 1, 334. — [3]) Le Technologiste 1861, 73; Dingl. (1866) 160, 75. — [4]) Compt. rend. (1853) 37, 174. — [5]) Polyt. Centralbl. 1865, 618. — [6]) Compt. rend. (1868) 67, 529. — [7]) Lum. él. (1888) 30, 335.

Ungenügend ist das von Guerin[1]) angegebene Kaliumferricyanid.

Bei gleichem Widerstande wie im Bunsen-Element erhält man E = 2·35 V., wenn man nach Koosen[2]) das Platin des Grove-Elements in eine mit dem 30. Theil Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumpermanganat taucht, die beständig concentrirt zu halten ist. Um stärkere Wirkungen zu erzielen, werden mehrere dünne Platinbleche fächerförmig vereinigt. Bei kleinen Dichten ist der Strom sehr constant, bei grösseren schwächt er sich bald durch Ablagerung von Manganoxydhydrat auf dem Platin, das nur durch Erschütterungen oder Kurzschluss entfernt werden kann.[3]) Billiger und sauerstoffreicher als das Kaliumpermanganat ist das Natriumsalz, worauf Girouard[4]) aufmerksam macht.

Ein besonders präparirtes Mangansalz gibt H. N. Warren[5]) in den Kathodenraum, der ausserdem einen platinirten Bor-Kohlenstoff-Cylinder enthält. E = 3 V. bei 2·5 A. Nur theoretisches Interesse besitzt die Combination von Beetz: Braunstein in Kaliumpermanganatlösung, die mit Salpetersäure versetzt ist, Thonzelle, Kaliumamalgam in Kalilauge; E = 3·27 V.

Kaliumchromat, das Bunsen[6]) versuchte, bewährt sich nicht. Dagegen erhält man gute Wirkungen, wenn man die Salpetersäure durch Chromsäure oder die auf S. 18 u. 20 angeführten Chromsäuregemische ersetzt.[7])

---

[1]) Compt. rend. (1875) 80, 387. — [2]) Pogg. Ann. (1871) 144, 627; Jubelbd. (1874), 251. — [3]) Vgl. a. Vohwinkel, Dingl. (1885) 256, 218. — [4]) Mondes (1878) 36, 187. — [5]) Chem. N. (1895) 71, 2. — [6]) Pogg. Ann. (1841) 104, 420. — [7]) Ketten von Jarriant-Goldner, Radiguet, Baudet, Fuller, Goarant de Tromelin und Nystrom siehe T. 200 ff.

Dadurch nimmt nach Clifton[1]) E des Grove-Elements (wie es z. B. Faure vorgeschlagen hat) um 10%, nach Poggendorff[2]) die des Bunsen'schen um 2·5%, nach Fromme[3]) bei beiden, wenn sie offen sind, um 4% zu. Die des abgeänderten Bunsen-Elements bleibt auch bei Entnahme starker Ströme constant. Verwendet man nicht die Bunsen'sche Chromsäure-Mischung, so wächst Wi bedeutend, weil sich Chromoxyd in den Poren des Thoncylinders abscheidet. Dasselbe geschieht nach d'Arsonval[4]), wenn man grob gestossene Kohle gebraucht. Die Polarisation, die auch sonst bei grösserer Stromdichte nicht ausbleibt, macht sich dann schnell bemerkbar. Ein viel constanteres Element mit geringerem Widerstande und der elektromotorischen Kraft 2·10—2·44 V. erhält man nach Gaudini[5]) beim Erwärmen auf 100 Grad. Die Depolarisation kann unterstützt werden durch Einblasen von Luft, Bewegung[6]) und Circulation des Elektrolyten, den man am Boden der Gefässe ein- und oben abfliessen lässt, oder umgekehrt, wobei die Elemente nach Camacho in Cascaden angeordnet werden.

Eine recht brauchbare Circulationsbatterie hat Pollak (Frankfurter Accumulatoren-Werke C. Pollak & Co.[7]) construirt. Durch gleichmässige Zuführung neuer Flüssigkeit wird E und Wi constant gehalten, die Lösungselektrode gleichmässig und vollkommen abgenutzt und eine hohe Stromstärke erzielt.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. (1877) 26, 299; Wied. Beibl. 1, 566. — [2]) Pogg. Ann. (1845) 70, 60. — [3]) Wied. Ann. (1879) 8, 350. — [4]) Lum. él. (1881) 4, 121. — [5]) Nature (1881) 6, 89; Wied. Beibl. 6, 592. — [6]) Badcock, Grunsell u. Walkeb, E. P. 19199/1888. — [7]) D. P. 64533/1890; El. Anz. 1893, 850, 907.

Die Batterie ist stets betriebsbereit und bedarf geringer Wartung.

Die einzelnen Elemente sind Chromsäure-Bunsen. Der Raum zwischen den an den Längswänden des irdenen Gefässes *t* (siehe Fig. 21) stehenden beiden Kohlenplatten *K* und der porösen Zelle *T* ist mit Kohlenklein ausgefüllt. In der Zelle taucht in eine Quecksilberschicht die Anode. Um die Zinkstäbe *z* besser auszunutzen, sind sie mit einem dünnen gewellten Kupferblech combinirt. Die Elektrodenoberfläche wird durch Nachstecken von Zinkabfällen möglichst constant gehalten. Die combinirte Elektrode verhält sich wie eine einfache Zinkelektrode, da durch den zwischen Kupfer und Zink entstehenden Strom das Kupfer polarisirt wird und dadurch die Spannung zwischen den beiden Metallen auf Null sinkt. Da die Zelle mit Zinksulfatlösung gefüllt ist, tritt Depolarisation des Kupfers ein. In der Ruhe findet also so gut wie kein Zinkverbrauch statt. Um ein Ueberlaufen der das Kohlenklein benetzenden Chromsäure zu verhindern, sind Ueberläufe u_1 u_2 (siehe Fig. 22) vorhanden. Aus ihnen kann die Säure in eine Sammelrinne *s* und von da in den Abflussbehälter *A* gelangen. Damit eine der Arbeitsleistung entsprechende Menge Säure und zwar jedem Elemente gleich viel zugeführt werden kann, ist uber einem Gefässe *B* (Fig. 23), das so viel Abtheilungen I, II, III, IV enthält als Elemente vorhanden sind, um eine Achse *a* drehbar ein Kippgefäss *K* (Fig. 24)

Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

angebracht, das an dem Ausflusse wellenförmig mit einer entsprechenden Anzahl Rinnen versehen ist und im leeren Zustande durch ein Gegengewicht *g* in der

gezeichneten Stellung gehalten wird. Der Säurezufluss wird durch Hahn *h* regulirt. Damit er sich nicht verstopft, wird zunächst die Säure im Trichter verbraucht. Ist dies bis zu einem gewissen Maasse geschehen, so tritt Luft in den Behälter *G* und treibt eine bestimmte Menge Säure mit ziemlichem Drucke in den Trichter. Die verbrauchte Säure, die grünlich aussieht, wird durch eine Glasröhre abgeführt, deren eines Ende nahe dem Boden des äusseren Gefässes aufsteht, während das andere den Ueberlauf in die Sammelrinne bildet. Um die Dichtigkeit der Zinksulfatlösung in der Thonzelle constant zu erhalten, wird jedem Elemente durch einen ähnlichen wie den eben beschriebenen Vertheiler mit Kippgefäss etwas angesäuertes Wasser von unten durch ein auf dem Boden der Zelle stehendes Glasrohr mit unterem seitlichen Ausflusse zugeführt. Da das Wasser eine geringere Dichte als die Zinksulfatlösung hat, steigt es nach oben und bewirkt so eine gleichmässige Mischung. Das Wasser wird von einem über dem Vertheiler stehenden Thongefässe aus angesäuert, durch dessen Poren allmählich Säure hindurchsickert. Will man keine Circulation anwenden, so stülpt man zweckmässig wenigstens einen mit dem Chromsäuregemische gefüllten Kolben mit dem Halse in das Element oder bringt nach C. Baudet in einen durchlöcherten Thoncylinder Bichromat, umgibt ihn mit einem anderen, der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und stellt beide in das Diaphragma, welches das Zink enthält.

Ein Chromsäure-Bunsenelement mit sehr grosser Elektrodenoberfläche (8485 cm^2 Kohle bei einer Grösse des Behälters von $20 \times 20 \times 23$ cm) ist das Kolon-

Element.[1]) An seinen Kasten aus Hartgummi legt sich eng das rechtwinklig gebogene Zink an, das in Schwefelsäure steht. Es umschliesst das gleichzeitig als Diaphragma dienende, mit Chromsäuremischung gefüllte Kohlengefäss, das eng an einander stehende Zwischenwände besitzt. E über 2 V.; Wi = 0·025 O.; Capacität bei mässigen Entladungen 300 A.-Std. Mc. Cullough[2]), der um die Kohle eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Natriumchlorid, um das Zink eine von Zinksulfat bringt, nimmt beide Elektroden doppelt, sodass immer ein Paar ruhen kann, während das andere arbeitet.

Die Chromsäure oxydirt die durch die Stromeswirkung entstandene Untersalpetersäure und anderen Stickstoffoxyde wieder. Deshalb geben Ruhmkorff (1867), Sharples[3]), Levison[4]), Böttger[5]), Worlée[6]), Gibbs[7]) und Dupré[8]) zur Salpetersäure überschüssiges Kaliumbichromat, das mit Wasser erst zu einem Brei angerührt werden kann. Wi steigt dadurch allerdings um die Hälfte, verglichen mit einem Bunsen-Element, aber E ist ungefähr die gleiche, ebenso bei Verwendung von Ammoniumnitrat anstatt Bichromat. Rousse setzt der Salpetersäure Bleisuperoxyd, Thann Chlorchromsäure, d'Arsonval[9]) Harnstoff zu. Reed[10]) verwendet als Depolarisationsmittel eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung von 3 Th. Chromsäure und 1 Th. Ammoniumchlorid, Chapman Andersen[11]) ein

---

[1]) Western El. (1892) 11, 66. — [2]) A. P. 451948. — [3]) Sill. Amer. J. (1871) [3] 1, 247. — [4]) Dingl. (1872) 203, 384. — [5]) Dingl. (1872) 203, 154. — [6]) Polyt. Notizbl. (1872) Nr. 1. — [7]) Ber. (1876) 9, 186. — [8]) Compt. rend. (1885) 100, 987. — [9]) Compt. rend. (1885) 100, 1165. — [10]) E. P. 13807/1890. — [11]) Lum. él. (1881) 3, 254.

Gemisch aus Kaliumbichromat und Kaliumchromioxalat in Salzsäure, während das Zink in Ammoniumchloridlösung steht. Liebert[1]) benutzt eine Lösung von Chromsesquichlorid in der äquivalenten Menge Salzsäure.

Molybdän-Salpetersäure oder eine Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure bildet den Depolarisator bei der Modification des Bunsen-Elementes von Oppermann[2]). Die Stickoxyde werden durch Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Diese befindet sich in einer rinnenähnlichen Umbiegung des Randes eines Porzellandeckels, der die Thonzelle verschliesst. Um das Diaphragma steht Zink in 35%iger Natriumchloridlösung, oder, bei starker Stromentnahme, in Ammoniumchloridlösung. Der äussere Glascylinder soll das vierfache Volumen fassen wie die Thonzelle.

Chlorsäure an Stelle der Salpetersäure im Grove-Elemente zu verwenden, wie es F. Leblanc[3]) vorschlug, ist wegen des hohen Preises dieser Verbindung praktisch nicht durchführbar. Ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelsäure, das viel billiger ist, bewährte sich bei Versuchen von Renoux und Salleron[4]) nicht, obgleich es fünfmal so viel activen Sauerstoff zu liefern vermag wie Kupfersulfat. Case[5]), der ein Platin-Kohle-Schwefelsäure-Chlorsäure-Element von der elektromotorischen Kraft 1·25 V. zusammenstellte, fand, dass unter dem Einflusse des Lichtes leicht Explosionen eintreten. Kaliumchlorat allein bewährte sich bei Versuchen Bunsen's[6]) ebenfalls nicht, weil das durch Elektrolyse

[1]) D. P. 49655. — [2]) D. P. 75840, 1893; Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 62. — [3]) Ann. Chim. Phys. (1870) [4] 25, 289. — [4]) Compt. rend. (1859) 48, 122. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1887) 11, 506. — [6]) Pogg. Ann. (1841 104, 420.

an der Kohle entstehende Kaliumhydroxyd die Wirksamkeit des Stromes beeinträchtigt. Vergnes setzt Kaliumchlorat dem Chromsäure-Gemische zu (1 $KClO_3$: 16 $K_2Cr_2O_7$). Mauri verwendet als Depolarisator 50 g Kaliumchlorat, 25 g Kaliumnitrat, 4 g Quecksilberchlorid und 5 g Jod. In diesem Gemisch bildet sich beim Zutropfen verdünnter Salzsäure Chlor und Chlorjod. Das Zink steht in Salzwasser oder verdünnter Salzsäure.

Praktisch wohl kaum angewendet sind ferner die Vorschläge, die Salpetersäure durch Braunstein und Kochsalz (Bunsen[1]), oder durch Braunstein und Schwefelsäure oder Salzsäure (Leroux[2]) zu ersetzen. Besser bewährt sich die von Faure[3]) angewendete unterchlorige Säure, die vortheilhaft durch Chlorkalk ersetzt wird, obgleich dieser keine vollständige Depolarisation herbeiführen kann. Niaudet[4]) umgibt die Kohlenplatte mit einem Gemenge von Kohlenstücken und Chlorkalk, das sich in einem Diaphragma aus Thon oder Pergamentpapier befindet, und stellt das amalgamirte Zink in Natriumchloridlösung (24:100). Das Zink nutzt sich bei geöffnetem Elemente nicht ab. E = 1·6 V. Natriumhypochlorit verlangsamt nach Niaudet die Polarisation nicht. Die Salpetersäure nach dem Vorgange d'Arsonval's[5]) durch Königswasser zu ersetzen, bietet nach Leblanc[6]) keine besonderen Vortheile. Muthel[7]) depolarisirt mit Chlor, das er durch die Salzsäure an

---

[1]) Pogg. Ann. (1841) 104, 420. — [2]) Compt. rend. (1853) 37, 588. — [3]) Compt. rend. (1871) 73, 890. — [4]) Compt. rend. (1879) 89, 703. — [5]) Lum. él. (1881) 4, 121. — [6]) Ann. Chim. Phys. (1870) [4] 25, 289. — [7]) Polyt. Notizbl. (1886) 41, 120; vgl. a. Woodehouse und Rawson, Centralbl. Elektrot.

der Kohlenelektrode leitet. H. N. Warren[1]) ersetzt die Salpetersäure im Grove-Element durch Brom.

Den Depolarisator des Bunsen-Elementes hat Weymersch auf eine geheim gehaltene Art abgeändert. Alabaster, Gatehouse & Co.[2]) fanden, dass 5 hintereinander geschaltete Zellen, die von der India Rubber Co., Silvertown, fabriksmässig hergestellt werden, 31 1/2 Std. lang bei einem Spannungsabfall von 7% etwa 10 A. gaben. Die nutzbare Arbeit betrug 1955 Watt-Std. Wi ziemlich constant = 0·12 O. Der Zinkverbrauch ist 10% grösser als der berechnete. Später fanden dieselben Untersucher[3]) bei kleineren Zellen, von denen je 6 in einem Kasten von 3 Fuss × 9 × 16 Zoll standen, den Zinkverbrauch um 28% grösser als den theoretischen. Constanten einer Batterie von 42 Zellen: E = 84 V., Wi = 4·3, später 3 O. Kosten von 1000 Watt-Std. 2 sh.

Als Ersatz des elektropositiven Zinks schlägt Maquay eine Legirung aus 95 Th. Zink, 2 Th. Zinn, 2 Th. Blei und 1 Th. Quecksilber vor. Diese Legirung steht in Schwefelsäure oder Natriumchloridlösung. Die Kohle wird mit einer dünnen Schicht Schwefel bedeckt und in ein Gemisch aus 35—40 Th. Kaliumbichromat, 10—20 Th. Schwefelsäure und 40—55 Th. Salpetersäure getaucht. Auch Magnesium ist vorgeschlagen. Steht es in Magnesiumchloridlösung, so ist nach Heim[4]) E, wie schon früher erwähnt (siehe S. 54), um 0·876 V. grösser als die des Bunsen'schen. Die Constanz ist nur wenig geringer, der Metallverbrauch nicht zu gross.

---

[1]) Chem. N. (1890) 62, 4. — [2]) Electrician London (1888) 21, 220; vgl. Lum. él. (1889) 32, 577; Tel. J. a. El. Rev. (1890) 26, 208; El. Eng. London (1891) 8, 223. — [3]) Tel. J. a. El. Rev. (1890) 26, 723. — [4]) Elektrot. Zeitschr. (1887) 8, 472.

Eisen statt des Zinks verwenden in verdünnter Salpetersäure L. Maîche und Frascara (letzterer im Kathodenraum Ammoniak und als erster ein Papierdiaphragma), in Wasser Rousse. Ist das Eisen amalgamirt, so beträgt die elektromotorische Kraft nach Versuchen von Münnich[1]) und Reinsch[2]) nur 3/5 von der des Grove-Elements. Schönbein[3]) setzt Eisenelemente (siehe S. 95), Gérardin[4]) Eisenchloridelemente (siehe S. 100) mit Eisen als elektropositivem Metalle zusammen. Ueber Woehler und Weber's Construction wird weiter unten berichtet werden. Eisen in Chloratlösung stellt Kitsee[5]) Kohle in schwefelsäurehaltiger Flüssigkeit gegenüber. Ferromangan in Schwefelsäure (1:20) oder Blei in Wasser schlägt Rousse[6]) vor. Die Kohle steht in Salpetersäure oder Kaliumpermanganatlösung.

Ein Element aus Nickel in Salpetersäure und Kohle in Königswasser oder in einem Gemenge von Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure besitzt nach v. Neumann[7]) $E = 0{\cdot}75$ V. Slater stellt Nickel in säure- oder kochsalzhaltigem Wasser Kohle in Kaliumbichromatlösung gegenüber.

Aluminium wurde wohl zuerst von Buff an Stelle des Zinks gebraucht. Steht es in Kalilauge und die Kohle in concentrirter Salpetersäure, so erhält man nach Desmond-Fitzgerald[8]) anfangs $E = 2{\cdot}8$ V. Wi steigt rasch wegen der Diffusion der beiden Elektrolyten in

[1]) Pogg. Ann. (1846) 67, 361. — [2]) Dingl. (1868) 190, 425. — [3]) Arch. de l'Él. 2, 286. — [4]) Compt. rend. (1869) 68, 700. — [5]) A. P. 400227. — [6]) Compt. rend. (1881) 93, 546. — [7]) Centralbl. Elektrot. (1887) 9, 57. — [8]) El. Rev. 1895, 559.

einander. Fossati[1]) taucht es in ziemlich concentrirte, mit etwas Natriumchlorid versetzte Kalilauge und trennt durch eine Thonplatte davon Kohle in Kaliumbichromat. E = 2·63 V., nach einiger Zeit = 2·51 V. Statt Kalilauge Quecksilberchloridlösung mit Salzwasser gibt E = 2·377, bald = 2·46 V., ebenso überschüssiges Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid. Eagar und Milburn[2]) verwenden als Elektrolyten Natrium- oder Ammoniumbichromat, Schwefelsäure und Salzsäure.

Kupfer benutzen Archerean und Thomsen als positive Elektrode, Rousse eine Legirung aus 2 Mol. Antimon und 3 Mol. Zink oder Blei, Balsamo Blei in 8%iger Oxalsäurelösung. Bei letzterem steht die Kohle in kaliumnitrathaltiger Salpetersäure.

Doat[3]) fand bei einem Elemente aus Quecksilber in Kaliumjodidlösung und Kohle in einer Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung E = 0·673 V. Die Kette wird wirksamer bei Verwendung von Zinkamalgam statt des Quecksilbers. Roudel verwendet Quecksilber in einer Lösung von Kaliumquecksilberchlorid.

Wallace Gould Levison[4]) schlägt 10%iges Natriumamalgam in Wasser, Schröder[5]) eine Anzahl von Legirungen vor.

Der Ersatz der Schwefelsäure durch Glycerinschwefelsäure, die einfach durch Zusatz von 4—5 cm^3 Brennöl zu 1 Liter Schwefelsäure hergestellt werden kann, soll nach d'Arsonval den Vorzug haben, dass bei

---

[1]) Wied. Beibl. 1892, 221. — [2]) E. P. 899/1891. — [3]) Compt. rend. (1856) 42, 856; (1857) 44, 143. — [4]) Sillim. J. (1881) [3] 9, 29. — [5]) Wied. Beibl. (1894) 18, 937.

offenem Elemente das Zink nicht angegriffen wird, dass es sich leichter amalgamirt und das Quecksilber nicht abtropfen lässt.

Collé[1]) setzt der Schwefelsäure Quecksilberbisulfat und Salpetersäure zu. Auch Lahousse & Co.[2]) stellen das Zink in eine Lösung von 35 g Quecksilberbisulfat in 1 Liter Wasser, der 35 g Salpetersäure von 40% zugegeben sind. Sie wollen bei einer elektromotorischen Kraft von 2 V. 60 Stunden einen constanten Strom von 7 A. mit dem Elemente unterhalten können. Wenn auch das Element recht constant ist, konnte Ochsé[3]) so gute Resultate, wie von den Erfindern angegeben werden, nicht damit erzielen. E = 1·79 V., durch 1 O. äusseren Widerstand geschlossen, nach 20 Stunden 1·71, nach 24 Stunden 1·64, nach 4 Tagen 1·42 und nach 11 Tagen 1·34 V. Wi = = 0·207 O., nach 7 Tagen 0·215, nach 11 Tagen 0·411 O. J = 1·5 A., nach 11 Tagen 0·95 A.

Verwendet man statt der Schwefelsäure Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumchlorid etc., wie u. A. Zalinski es thut, so erhöht sich E, aber auch Wi (vgl. S. 62). Cabanyes[4]) stellt bei seiner Tauchbatterie das Zink in Natriumchloridlösung, die sich in porösen Zellen befindet, die cannelirten Kohlencylinder in einem mit mehreren Abtheilungen versehenen paraffinirten Holztroge in eine Mischung von gleichen Volumen Salpeter-Salzsäure (1:1) und 5%iger Schwefelsäure.

In ein Gemisch von Zink- und Eisenchloridlösung bringt Sussmann[5]) das Zink; M. Thompson[6]) bei seinem Chromsäure-Element in Magnesiumchlorid.

---

[1]) A. P. 403258. — [2]) D. P. 46668; E. P. 8905/1888. — [3]) El. Anz. 1891, 698. — [4]) Lum. él. (1891) 44, 581. — [5]) E. P. 9183/1889. — [6]) A. P. 397526.

Im Chromsäure-Bunsen-Elemente stellt Sadlon[1]) das Zink in wässerige schweflige Säure oder eine schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Natriumsulfit. Ebenso verfährt Imchenetzki[2]). Vier Zinkelektroden und fünf besonders präparirte Graphitplatten stehen in Abtheilungen, die durch poröse Scheidewände abgetrennt sind. E = 2·12 V., wenn beide Elektroden aus Graphit sind = 0·8 V., sehr constant auch bei starkem Entladestrom. Wi = 0·08 O. Das Sulfit kann[3]) auch durch Hyposulfit, die Chromsäure durch Mangansäure ersetzt werden.

Sosnowski[4]) schlägt an Stelle der Schwefelsäure Kalilauge oder Natronlauge vor. E = 2·37 V., wenn die Kohle in einem Gemisch aus gleichen Volumina Salpetersäure von 36 Grad Bé. Salzsäure, Schwefelsäure von 26 Grad Bé. und Wasser steht. Das Element ist nach Meylan[5]) nicht so constant wie das Bunsen'sche. Auch sonst ist vielfach Natron- oder Kalilauge verwendet worden. Bei Benutzung derselben stellen Dun, Schäfer und Montanus[6]) der Lösungselektrode mit Kaliumpermanganat bedecktes Kohlenklein gegenüber und erzielen so anfänglich E = 1·8 V., bei längerem Gebrauche 1 V. Lugo[7]) senkt die Kohle in Salpetersäure, die Kupfernitrat enthält, und bekommt E = 2·5 V. Ward und Sloane[8]) depolarisiren mit einem Gemische aus concentrirter Salpetersäure, Chromsäure und Kochsalz. Ein 25 × 25 × 22 cm grosses Element, das Dolbear untersuchte, hatte eine Zinkelektrode aus 24 und eine

[1]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 354. — [2]) El. World (1890) 15, 359; Rubanovitsch in Lum. él. (1890) 35, 164. — [3]) A. P. 400215. — [4]) Elektrot. Zeitschr. (1887) 8, 282. — [5]) Lum. él. (1886) 22, 543. — [6]) Centralbl. Elektrot. (1886) 8, 182. — [7]) Lum. él. (1887) 25, 37. — [8]) El. Eng. N.-Y. (1890) 9, 313; A. P. 409259.

Kohlenelektrode aus 50 Stäben. E = 2·9 V.; Wi = 0·1 O. Nachdem 30 Stunden lang 10 A. entnommen waren: E = = 2·3 V.; Wi = 0·13 O.

Um bei den mit Natronlauge angestellten Chromsäure-Bunsen-Elementen die Diffusion der Lauge durch das Diaphragma und damit das rasche Wachsen des Widerstandes zu vermeiden, schichtet Morrisot[1]) zwischen die Chromsäure-Mischung und die in einem kleinen inneren Thoncylinder das amalgamirte Zink umgebende concentrirte Natronlauge vom spec. Gew. 1·25 mit Hilfe einer zweiten Zelle eine verdünnte Natronlauge vom spec. Gew. 1·05. Die depolarisirende Flüssigkeit ist ein Gemisch aus 3 Vol. kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung und 1 Vol. Schwefelsäure. Sie wird stets gesättigt gehalten durch Krystalle des Salzes, die sich in einem oben in die Flüssigkeit gehängten kurzen Trichter befinden. Ersatz der Elektrolyten durch Kalilauge und Natriumbichromat soll keinen besonderen Vortheil bieten. Das Element wird fast absolut constant, wenn man etwa alle 3 Stunden ungefähr den dritten Theil der verdünnten Natronlauge durch frische ersetzt. Ist nach etwa 10stündigem Gebrauch das Zink mit einer grauen Schicht bedeckt, so wird es durch kurzes Eintauchen in angesäuertes Wasser wieder gereinigt. E = 2·5 V. anfangs 2·4 V., nach einiger Zeit und dann dauernd während mindestens 10stündigen Stromschlusses. Wi = = ungefähr 0·8 O.

Fullner[2]) stellt das Zink in Kaliumcarbonatlösung (1:7), die Kohle in eine mit 4 Th. Schwefelsäure versetzte Lösung von 1 Th. Natriumnitrat in 3 Th. Wasser.

[1]) L'industr. él. 1895, 367. — [2]) A. P. 522559/1894.

Joule findet bei der Kette: Zink, Kaliumcarbonatlösung, poröses Gefäss, Schwefelsäure, galvanisch mit Superoxyd bedecktes Blei E = 2·544 V.

Um die Diffusion der Elektrolyten durch das poröse Diaphragma zu hindern, erzeugt d'Arsonval[1]), wie bereits S. 66 erwähnt wurde, in ihm einen Niederschlag. Trotzdem dieser leitet, ist Wi solcher Ketten sehr gross. Die Combination Zink, Natriumcarbonatlösung, Eisenchlorid, Kohle giebt z. B. E = 2·7 V.; die aus Zink, Zinkchloridlösung, Silbernitratlösung, Silber E = 1·5 V., die aus Zink, Zinksulfatlösung, Bleinitratlösung, Blei E = 0·6—0·75 V.

Cross[2]) absorbirt die im Elemente entwickelten Gase oder Dämpfe durch Flüssigkeit in einer besonderen Abtheilung des Elementes, die ausserdem eine zweite mit der ersten verbundene negative Elektrode enthält.

---

[1]) Lum. él. (1891) 44, 581. — [2]) A. P. 397969, 398132.

e) Elemente mit zwei gleichartigen Elektroden.

Die Vorschläge von Arrot[1], sowie von Alder Wright und C. Thompson[2], je eine Platinplatte in eine oxydirende und eine reducirende Flüssigkeit, beziehungsweise in solche Gase zu tauchen, besitzen nur theoretisches Interesse.[3]

Zwei gleichartige Elektroden sind auch in folgenden sämmtlich mit Diaphragma construirten Ketten angewendet worden: Becquerel: Platin in Salpetersäure und Kaliumcarbonatlösung; Grezel: Kohle in Ammoniumcarbonatlösung und in angesäuertem Wasser; Woehler und Weber (vergl. Hawkins, S. 95.): Eisen in concentrirter Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure. Belloni[4] verwendet statt Salpetersäure ein Gemisch von 1 Th. derselben mit 4 Th. Schwefelsäure. Elektroden und Thongefässe sind konisch. Jeder Konus ist innen positiv, aussen negativ. Der Aufbau erfolgt wie bei der Volta'schen Säule. Balsamo: Eisen in Calciumchloridlösung und in verdünnter Schwefelsäure. Buff: Aluminium in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 und in angesäuertem Wasser, beziehungsweise Kalium- oder Natriumcarbonatlösung; $E = 1{\cdot}13$, be-

---

[1]) Phil. Mag. (1848) [3] 22, 427. — [2]) Proc. Roy. Soc. London (1887) 42, 212; 43, 268. — [3]) Rep. Brit. Assoc. Manchester 1887; J. chem. Soc. 1887, 672; Wied. Beibl. 11, 826; 12, 62. — [4]) Lum. él. (1889) 32, 93.

ziehungsweise 1·6 V. Die Ketten sind stärker als die, in denen als positive Elektrode Zink in Kaliumcarbonatlösung steht. Louis Napoléon: Zink in lauwarmem Wasser und in verdünnter Schwefelsäure oder Kupfer in verdünnter Schwefelsäure und in verdünnter Salpetersäure. Regnauld: Kupfer in Kupfersulfat- und in Kaliumcarbonatlösung; E=0·491 V. Die in dem ersten Elektrolyten stehende Elektrode ist die negative.

f) Elemente, deren Elektroden aus dem Metall des Elektrolyt-Salzes bestehen.

Coleman setzt ein Element zusammen aus Eisen in Eisenvitriollösung, Diaphragma, Kupfer in Kupfersulfatlösung: E = 0·6 V.; Dupré aus Zink in Zinksulfatlösung, Diaphragma, Kupfer in Kupferacetatlösung; Regnauld aus Zink in Zinksulfatlösung, Diaphragma, Cadmium in Cadmiumsulfatlösung: E = 0·30—0·35 V.; Callan aus Zink in Zinksulfatlösung, Diaphragma, Gusseisen in Ferrosulfatlösung; Regnauld aus 0·7%igem Kaliumamalgam in Kaliumchloridlösung, Diaphragma, Platin in Platinchloridlösung; E = 2·276 V.

3. Trockenelemente.

a) Trockene Volta'sche Ketten.

Desormes und Hachette (1803) trennen die Zink-Kupferplatten durch Scheiben aus Stärkekleister, der noch mit Salzen versetzt werden kann, Gummigutt, Lack und anderen Substanzen, Biot (1804) durch solche aus geschmolzenem Kaliumnitrat, Behrens (1805) durch Goldpapier. Maréchaux (1807) legt zwischen Zink- und Messingplatten Pappscheiben. Deluc (1809) baut eine Säule aus Zink- und Goldpapierscheiben auf, Zamboni (1812) eine solche aus Papierblättern, die auf der einen Seite mit Zinn, auf der anderen mit Mangansuperoxyd bedeckt sind. Watkins (1828) trennt eine grosse Anzahl Zinkplatten, die auf der einen Seite decapirt und polirt sind, auf der anderen nicht, durch sehr dünne Luftschichten. Buff erhält einen schwachen Strom, wenn er eine Säule aus vergoldeten Messingplatten, dünnen Glasscheiben und Zinkplatten erwärmt. Auch Joule musste erwärmen, wenn er die Kupfer- und Zinkplatten mit Leim überzog, der Kupfer- und Zinksulfat enthielt. Trouvé [1]) legte zwischen die Platten Läppchen,

[1]) Mondes (1874) 33, 189; (1877) 44, 94.

die mit den entsprechenden Metallsalzlösungen getränkt waren, Remak[1]) schob zwischen diese Läppchen poröse Thonplatten ein. Popper[2]) schichtet: kleine Kupferplatte, mit Kupfersulfatlösung getränktes Leinwandläppchen, grosse Scheibe aus Pergamentpapier, mit Zinksulfatlösung durchfeuchteter Leinwandlappen, sehr dünne amalgamirte Zinkplatte, dicke Zinkplatte. Delmann[3]) legt zwischen die Platten gelatinirtes Filtrirpapier, das auf der einen Seite mit Kupfersulfat, auf der anderen mit Zinksulfat bestreut ist und dann angefeuchtet wird. Zwei Paare sollen bei 2·04 V. 0·5 A. liefern; Wi = 1 O.

Eine Platte aus Kupfer oder anderem positiven Metalle umgiebt Wensky[4]) mit Kuperchlorür, legt darauf eine Filzschicht, ein poröses Tuch, Zink- oder Eisenpulver, Tuch, Zinkplatte. Zum Erregen dient Zinkchloridlösung, die mit wenig Quecksilberchlorid versetzt ist. Clark[5]) schliesst unter Zwischenlagerung poröser Papierschichten den pulverförmigen Elektrolyten zwischen den Platten ein. Solchen »Batteriesand« erhält Wright[6]), indem er Metalloxyd und Chromverbindung enthaltende Schwefelsäure auf 275 Grad F. erhitzt und dann auf eine 60 Grad F. warme Platte sprüht. Warren de la Rue[7]) bedeckt ein Silberblech, das auf einer glasirten Thonplatte liegt, mit trockenem Silberchlorid, dieses mit Agar-Agar, das mit $2^{1}/_{2}\%$ Ammoniumchloridlösung angemacht ist, und dieses mit einer Zink-

---

[1]) Compt. rend. (1862) 55, 897. — [2]) Zeitschr. Elektr. 1887, 498. — [3]) L'elettricità 1888, 855. — [4]) E. P. 491/1891. — [5]) E. P. 21870/1891. — [6]) A. P. 484385. — [7]) L'ingén.-électric. (1886) 1, 87.

platte. Auch Koller[1]) legt zwischen die Platten Scheiben aus Agar-Agar, die mit Erregersalzen durchsetzt sind. Sie werden getrennt durch mehrere durchlochte Blätter aus wasserundurchlässigem Isolirstoff, deren Oeffnungen gegen einander versetzt sind.

[1]) D. P. 70188/1892.

b) Andere Trockenelemente.

Aus den nassen galvanischen Elementen erhält man trockene, wenn man den Elektrolyten und unter Umständen auch den Depolarisator von einem porösen Körper aufsaugen lässt oder ihn gelatinirt oder sonstwie verdickt. Die meisten Trockenelemente sind nach dem Leclanché-Typus gebaut. Von den meisten Fabrikanten wird bei den Trockenelementen viel unnöthige Geheimnisskrämerei getrieben. Es wäre eine dankbare Aufgabe, eine grössere Anzahl von Zellen analysirend und messend zu untersuchen.

Der innere Widerstand ist natürlich grösser als bei den nassen Elementen und nimmt auch bei Stromschluss schneller zu, und zwar nach v. Billing [1]) um so mehr, je verdünntere Lösungen die Elemente enthalten. Sie leisten demzufolge auch nicht so viel wie die nassen (Barrett [2]), haben aber vor diesen nach Zacharias [3]) den Vorzug, dass sie weniger von Temparaturschwankungen abhängig sind, abgesehen natürlich von ihrer leichteren Wartung und guten Transportirbarkeit.

Zink-Kupfer-Elemente füllt v. Beetz [4]) mit einem Gypsbrei, der mit concentrirter oder mit $^1/_3$ Wasser

---

[1]) Zeitschr. Elektr. 1888, 254, 295. — [2]) Tel. J. a. El. Rev. (1890) 26, 297. — [3]) El. Rundsch. 1892/93, 57. — [4]) Wied. Ann. (1884) 22, 402.

versetzter Kupfer- und Zinksulfatlösung angemacht ist. Ebenso verwendet Onimus[1]) Gyps.

Barrett[2]) wickelt Zink- und Silberblech unter Zwischenfügung eines mit Zinksulfatlösung getränkten Gewebes zu einer Spirale auf. Liebert und Rosenthal[3]) stellen Zink und Silber oder einen versilberten Nichtleiter in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Zinksulfat und Quecksilberchlorid, die durch Tragantgummi gelatinirt ist.

Kouznetson[4]) bildet breite und niedrige Kästen, deren Wände aus paraffinirter Papiermasse, deren Boden aus Zinnfolie besteht, und füllt sie mit einer Gallerte aus Gelatine, Glycerin und Schwefelsäure und mit amalgamirtem Zink. Mehrere solcher Zellen werden über einander gebaut.

In Zink-Kohle-Elementen saugt v. der Poppenburg[5]) die Erregerflüssigkeit durch feines Holzkohlenpulver auf. Dow[6]) verwendet eine den Elektrolyten enthaltende schwammige Schicht und fein gepulverte Kohle oder anderes Material als negative Masse. Aus Zinkgefäss, Kohle, Stärke und Erregersalz besteht J.W.Hoffmann's[7]) Element. Von Abfallwolle lässt Crosby[8]) die Ammoniumchloridlösung aufsaugen. Das Elementengefäss ist breiter als hoch. Hübner[9]) will Zink-Kohle-Elemente mit einer schleimigen Flüssigkeit füllen, die durch Behandeln von Cellulose mit Alkali und Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhalten wird. Ludwigsen[10]) füllt in sein Zink-Kohle-

---

[1]) Compt. rend. (1884) 98, 1577. — [2]) A. P. 405196. — [3]) E. P. 11681/1888. — [4]) Rev. intern. de l'él. (1888) 7, 5. — [5]) A. P. 504746. — [6]) A. P. 480384. — [7]) A. P. 484096. — [8]) A. P. 400430, 437393. — [9]) E. P. 21330/1895. — [10]) D. P. 80026.

Element die Erregermasse trocken ein. In diese tauchen in zwei diametral gegenüber liegenden Ecken des quadratischen Glasgefässes angeordnete durchlochte Papierröhren, die beim Nichtgebrauche der Elemente durch Wachsstöpsel verschlossen werden. Seitlich von den Papiercylindern befinden sich oben und unten geschlossene Glasröhren, die mit zugeschmolzenen, in die Löcher der Papierröhren ragenden Ansätzen versehen und mit hygroskopischer Substanz gefüllt sind. Soll das Element benutzt werden, so entfernt man die Glasstöpsel, stösst die Ansätze der Glasröhren durch einen Draht ab und füllt die Papiercylinder mit Wasser. Durch Infusorienerde saugt Hewett[1]) eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Quecksilbersulfatlösung auf. Zerda-Bayon[2]) umgiebt die von dem Zink durch eine Thonzelle getrennte Kohle mit einem Gemenge von poröser und vegetabilischer oder stickstoffhaltiger Substanz und wendet als Erreger Natriumchloridlösung an. Zwei durch einen Quersteg verbundene Zinkstäbe stellt die Nowotny Co.[3]) in die beiden Abtheilungen eines durch eine Kohlenplatte getheilten quadratischen Kohlegefässes. E = 2 V. Todd[4]) führt durch eine hohle, oben durch einen Stöpsel verschliessbare Kohlenelektrode Flüssigkeit in die Zelle ein. Bei Wright[5]) enthält der Kohlencylinder, dessen Boden mit Harz getränkt wird, durch Kohlenpulver oder Sand aufgesaugte Säure oder Kupfersulfatlösung. Gegen die Kohle wird durch Kautschukbänder eine Schicht Asbest und darüber eine Reihe von Zinkstreifen gedrückt.

---

[1]) A. P. 387642 u. 387643. — [2]) E. P. 6223/1890. — [3]) A. P. 428781. — [4]) A. P. 548730/1894. — [5]) A. P. 394670.

Das Gaskohle-Zink-Element von Mix & Genest [1]) zeigt E = 1·51 V.; Wi = 0·1 — 0·2 O.

In dem nach Art des nassen (siehe S. 45) zusammengesetzten Trockenelement von Leclanché-Barbier [2]) bildet die Zinkelektrode zugleich das äussere Gefäss. E = 1·5 V.; Wi = 0·5 O. Aylmer [2]) ändert es so ab, dass er auf beiden Seiten einer Kohlenplatte einen halben Kohle-Braunstein-Cylinder durch Gummiband befestigt. Jahr [3]) bringt die altbekannte Sternform der Kohlenelektrode auch bei seinem Trockenelemente »Stern« zur Anwendung. Aus über einander liegenden, mit Pappstücken abwechselnden Braunsteinringen, die neuerdings [4]) mit ineinander greifenden Vorsprüngen und Vertiefungen versehen werden, baut Thranitz [5]) einen Hohlcylinder, der den Kohlenstab aufnimmt. Auch keilförmige, durch Pappe getrennte Graphit-Braunsteinkörper [6]) werden verwendet.

In dem Galvanophor von Vogt besteht der Depolarisator nach Ost [7]) aus einem durch etwas feuchten Thon zusammengehaltenen Gemenge von gepulvertem Braunstein und Graphit. Bei einem 2·25 kg schweren Elemente war E = 1·5 V., die nutzbare Arbeit nach vorübergehendem Kurzschluss durch einen Strommesser beim Schlusse durch 3 O. 18 Watt-St. Nach anderen Angaben liefert das wohl damit identische Volt-Element bis zum Abfall der Klemmenspannung auf 1 V. 16·9 A.-St., [8]) eins von 20 × 8 cm Grösse bei Schliessung durch 5 O. bei Beginn 0·36 W, nach

[1]) El. Anz. 1890, 1250. — [2]) El. Rev. (1893) 32, 306. — [3]) El. Rundsch. 1895, 202. — [4]) D. P. 69465. — [5]) D. P. 60848. — [6]) D. P. 64280. — [7]) El. Anz. 1893, 1354; vgl. Dannert & Vogt, ebenda, 1388. — [8]) Elektr. Zeitschr. 1892, 539.

94 Stunden 0·08 W. Mit einer aus Weldonschlamm (manganigsaurer Kalk, beziehungsweise Gemenge von Braunstein mit Aetzkalk) und Kalkwasser bestehenden Paste, die zugleich erregend und depolarisirend wirkt, beschicken Orth und Mehner[1]) ihr Zink-Kohle-Element, das durch Luft regenerirbar ist.

Burnley[2]) füllt den Raum zwischen der porösen Zelle, welche die positive Elektrode und das Depolarisationsmittel enthält, und einem äusseren, als negative Elektrode dienenden Behälter, mit erregender Masse in halbfester Form. Den äusseren Zinkbehälter und den inneren Kohle-Braunstein-Cylinder trennt Jungnickel[3]) durch einen glatten oder gewellten Pressspan-Hohlcylinder und füllt zwischen diesen und die Kohle die Erregermasse ein, die aus einem Gemisch von Ammoniumchlorid und Braunstein mit oder ohne Zusatz von Kohlengries besteht. E = 1·60 V., nach 10 Minuten bei Stromschluss durch 1000 O. = 1·55 V., beim Schliessen durch 5 O. = 1·40 V. Wi bei Beanspruchung mit 0·5 A. = 0·1 O.[4]) Germain[5]) bringt zwischen zwei horizontal liegende Zink- und eine Kohlenelektrode Braunstein und Cofferdam (präparirte Cocosfaser), das mit Salmiaklösung vollgesogen ist. Auch Elliot[6]) verwendet als Aufsaugemittel Cocosnussfaser.

Mit einem steifen Brei aus Magnesiumchloridlösung und gebrannter Magnesia macht Mehner[7]) das Erregersalz an. Um die Gyps enthaltende Füllung aufzulockern und ihren Widerstand zu verringern, setzt ihr Wolff[8])

---

[1]) D. P. 49613. — [2]) A. P. 471945. — [3]) D. P. 58531. — [4]) Elektr. Zeitschr. 1891, 338. — [5]) A. P. 365359/1887. — [6]) E. P. 10792/1895. — [7]) D. P. 46360. — [8]) D. P. 47164.

frisch gefälltes Thonerdehydrat zu. Gassner[1]) nimmt zu demselben Zwecke auf 1 Th. Ammoniumchlorid 3 Th. Gyps und 2 Th. Wasser 1 Th. Zinkoxyd. Das mit Papier überklebte oder mit einem säurefesten Anstriche versehene Gefäss bildet die Zinkelektrode; die negative ist eine Kohlenplatte, die etwa den halben Innenraum ausfüllt. Das Element ist nach Tchikoleff[2]) zur Entnahme stärkerer Ströme ungeeignet. Bei offenem Stromkreise erfolgt keine chemische Wirkung. Bei dem grösseren Modell war E = 1·36 V., Wi = 0·5 O. Die EMK sinkt, wenn das Element 216 Arbeitsstunden zum Betriebe einer elektrischen Klingel von 12 O. benutzt wird, um 12%. Gerard[3]) fand: ältere Form E = 1·31 V., Wi = 0·7 O.; neuere Form E = 1·44 V., Wi = 0·32 O. Durch 5 O. jede Viertelstunde 3 Minuten lang geschlossen, lieferte es 51·3 A.-St., bis die Spannung auf 0·3 V. fiel. Wi zu Schluss = 0·5 O.[4])

Gabarro[5]) schichtet zwischen Zinkgefäss und Kohle ein Gemenge von 150 Th. Zinkoxyd und 25 Th. Thierkohle, das durchtränkt ist mit einer Lösung von 175 Th. Ammoniumchlorid, 100 Th. Zinkchlorid, 100 Th. Magnesiumsulfat und 100 Th. Quecksilbersulfat in 125 Th. Wasser unter Zusatz von 100 Th. Salzsäure.

Die Ammoniakdämpfe bindet Vogt[6]) durch wässerige Phosphorsäure, die sich in einer oberen Kammer des Elementes befindet. Bender[7]) und Dougans[8]) wollen zu demselben Zwecke Holzkohle gebrauchen, die sie in

---

[1]) Oest.-ung. P. vom 21. December 1886; D. P. 37758. — [2]) Lum. él. (1888) 28, 487. — [3]) El. World (1888) 11, 216. — [4]) Arch. Post Telegr. 1893, 441. — [5]) A. P. 503415. — [6]) D. P. 60868. — [7]) D. P. 48695/1888. — [8] A. P. 406686.

die hohle negative Elektrode schütten. Bei ersterem ist der Erreger Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und Kreide, bei letzterem Ammoniumchlorid, Quecksilberchlorid, Zinksulfat, Krapp (!!) und Wasser.

In einen weichen Teig aus Kieselguhr und Ammoniumchloridlösung stellt Henrichsen[1]) die Zinkelektrode. Darüber befindet sich ein ähnlicher, aber fester Kuchen, Sägespäne, Gyps und Asphalt. Der depolarisirende Braunstein ist mit Graphit gemengt.

Siemens und Obach[2]) machen die erregende Salmiaklösung durch ein Gemenge aus 90 Theilen Gyps und 10 Theile Mehl fest. Der mit einer durch Gummilack verkitteten Mischung gleicher Theile Braunstein und Kohle umgebene Kohlenstab steht in der Mitte eines Zinkgefässes, dessen Boden von einem Gemische aus 70 Theilen Asphalt, 15 Theilen Harz und 15 Theilen Papierstoff gebildet wird. Nehmer[3]) überzieht eine Metallplatte durch Lack mit einer Kohlenschicht, umkleidet sie 5 mm stark mit der aus Braunstein, Kohle, Gelatine und Wasser bestehenden Depolarisationsmasse, dann ebenso mit dem Erreger, den durch Gelatine und Gyps fest gemachte Ammoniumchloridlösung bildet. Hieran wird das Zink gedrückt und dann das Ganze in Papier eingeschnürt und in Isolirmasse getaucht. Das ältere Trockenelement von Hellesen[4]) enthält in dem Raume zwischen einem inneren Zink-Hohlcylinder und den Wänden eines äusseren nicht leitenden Gefässes poröses Material. Bei dem neueren Modell füllt er[5])

---

[1]) E. P. 20838/1890. — [2]) Lum. él. (1893) 48, 621. — [3]) D. P. 54066/1890. — [4]) A. P. 439151; D. P. 48448. — [5]) D. P. 81332; vgl. a. H. N. Warren, El. World (1895) 28, 616.

den Raum zwischen zwei in einander stehenden Zinkcylindern, von denen der innere durchlöchert ist, mit Ammoniumchloridlösung, die von 5—10% Tragantgummi beigemischt enthaltendem Gyps aufgesaugt ist. Im inneren Zinkcylinder befindet sich ein Beutel mit dem Kohlenstab und dem Depolarisator aus einem Gemenge von Braunstein und Graphit, das mit Ammoniumchloridlösung angefeuchtet ist. Da die klebrige Masse einen guten Contact mit den Elektroden bewirkt, ist Wi sehr gering. Das Element, das von G. Wehr in Berlin hergestellt wird, ist[1]) für Ruhe- und Arbeitsstrom verwendbar, leicht regenerirbar, zeigt nur wenig Polarisation und ist constanter als das Chromsäure-Element. E = 1·5 V. Wi unter 0·5 O. bei Nr. I und II (nach Shelford Bidwell[2]) beim grössten 0·1 O.), unter 1 O. bei Nr. III. Bei Kurzschluss gibt es Ströme von 12 A., die erst nach 4 Minuten auf 8 A. heruntergehen. Nach viertägigem Schluss durch 50 O. war nach einem Gutachten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die elektrische Leistung erst um 4% vermindert.[3]) Die Veränderlichkeit der organischen Substanz ist bei der Frage nach der Lebensdauer dieser und ähnlicher Zellen mit in Rechnung zu ziehen.

In Cohen's[4]) Zink-Kohle-Element werden dem Elektrolyten, der aus 6 Theilen Wasser, 3 Theilen Ammoniumchlorid und 10 Theilen gemahlenem Gyps oder Kalk bestehenden Paste 2 Theile Calciumchlorid zugefügt, um sie feucht zu erhalten. Auch Esser[5]) setzt

---

[1]) El. Eng. London (1892) 9, 130. — [2]) Electrician (1891) 27, 37. — [3]) El. Anz. 1890, 1332. — [4]) E. P. 15407/1891. — [5]) D. P. 55151.

der aus Kochsalz, Wasser und Gyps bestehenden Paste seiner Elemente Calciumchlorid oder vielmehr mit Salzsäure angefeuchtete Mergelerde zu. Ebenso ist das hygroskopische Salz enthalten in dem von Rotten[1]) vorgeschlagenen Brei, der aus Natrium- oder Ammoniumchloridlösung, Calciumchlorid, Gyps und Schiessbaumwollenmehl besteht.

Kitsee[2]) verwendet als Erreger Ammoniumchlorid, Quecksilbersulfat und Glycerin. Cox[3]) lässt irisches Moos mit Wasser aufquellen und gähren, erhitzt mehrere Male unter Zufügung von Ammoniumchlorid und etwas Quecksilbersulfat zum Sieden und füllt heiss das Element damit. Die Füllmasse von Thranitz[4]) besteht aus 300 Theilen Salmiak, 12 Theilen metallfreier Schwefelsäure, 6 Theilen Quecksilberoxydul, 200 Theilen Stärkemehl unter Zusatz von 5 Theilen Aetzkali, das die Bildung harter Krusten hindern soll.

Ein buntes Gemisch der verschiedensten Stoffe, nämlich eine mit einer Mischung gleicher Theile gesättigter Ammoniumchlorid- und Natriumchloridlösung, sowie Salzsäure, versetzt mit etwas Quecksilberchlorid, angemachte Paste aus 3 Theilen Braunstein, 3 Theilen Holzkohle, 1 Theil Steinkohle oder Graphit, 1 Theil Calciumhydroxyd, 1 Theil Arsentrioxyd, 1 Theil eines Gemisches aus Glukose und Dextrin verwendet Meserole[5]) zur Füllung von Trockenelementen.

Solomon[6]) umgibt den Kohlenstab mit einem Gemenge aus Braunstein, Kohle und Zinkchlorid, das sich in einem Beutel befindet, und trennt ihn durch

---

[1]) Centralbl. El. (1887) 9, 181. — [2]) A. P. 395706. — [3]) A. P. 375411. — [4]) D. P. 78973/1895. — [5]) El. World (1890) 16, 210. — [6]) A. P. 525285/1894.

gekörnte poröse Füllmasse von einem Zinkblechcylinder. Zinkchlorid-Gypsbrei giesst Burnley[1]) um das Zink und um Stücke, die aus 6 Theilen gepulvertem Mangan- oder Bleisuperoxyd und 7 Theilen harter Kohle gepresst sind. Brewer[2]) gestaltet die innere durchlöcherte Zink- und die äussere Kohlenelektrode hohl, füllt den Raum zwischen ihnen mit Zinkchlorid, Glycerin und Gyps, und den im Zinkcylinder mit porösem Material, das mit Wasser vollgesogen ist.

Stöcker & Co.[3]) füllen ihr Kohle-Zink-Element mit 2 Theilen Magnesiumsulfat, 5 Theilen Zinkchlorid, 4 Theilen Ammoniumchlorid, 1 Theil Salzsäure, 20 Theilen Infusorienerde und Wasser bis zur Breiconsistenz. Fuller[4]) stellt die Kohle, in die zur Herstellung eines besseren Contactes mit der Klemme ein Platindraht eingelassen und mit einer Bleikappe umgossen ist, in eine poröse Thonzelle, die ausserdem ein mit Ammonium- und Zinkchloridlösung getränktes Gemenge von Kohlenklein und Braunstein aufnimmt, und giesst den Raum zwischen Diaphragma und äusserem Gefässe mit Gyps aus, der mit Ammonium-Zinkchloridlösung angemacht ist. In einer durch organische Zusätze weich erhaltenen Gypspaste hat A. Lessing den aus Ammonium- und Zinkchlorid bestehenden Erreger. Um beim Transporte des Elements ein Ausfliessen der Säure zu verhindern, hämmert er[5]) ein für gewöhnlich als Ventil dienendes Bleirohr zu. Die Kathode wird so aus Zinkblech geschnitten, dass ein Lappen zum Anschlusse der äusseren Leitung an ihm stehen bleibt. Ein 20×8 cm grosses

[1]) D. P. 54066/1890. — [2]) Tel. J. a. El. Rev. (1890) 26, 297. — [3]) D. P. 47187. — [4]) E. P. 23441/1894. — [5]) E. P. 17741/1894.

Element zeigt nach Mullineu & Walmsley E = 1·47 V., nachdem 71 Stunden 42·5 M.-A. entnommen waren, 1·30 V. und gestattet, Ströme von 25—28 M.-A. 260 Stunden zu entnehmen. Wi = 0·12 bis 0·22 O.

Ein »Thor«-Element von Abler, Haas & Angerstein[1]) Nr. III zeigt die E = 1·532 V. Bei Schluss durch 20·6 O. betrug die Klemmenspannung nach 1 Stunde 1·37, nach 20 Stunden 1·16, nach 34 Stunden 1·1 V.; bei Schluss durch 5·3 O. nach 52 Stunden 0·7 V. Wi = 0·12 O.[2]) Der Erreger ist durch Agar-Agar verdickt.

Identisch damit ist das von C. Erfurth in Berlin hergestellte Trockenelement »Thor«, das ganz ähnliche Constanten aufweist. »Universal« derselben Firma ist ein nasses Element mit derselben Construction der Elektroden; »Helios« hat eine stärkere, hohle Innenkohle.

H. J. Wagner's Trockenelement zeigte nach der Münchener Elektrotechnischen Versuchsstation[3]) Wi gering, E = 1·7 V. Nach 10 Minuten langem Schluss durch 1·4 O. erreichte die EMK nach 24stündiger Ruhe wieder den Anfangswerth.

Lehmann's Trockenelement, 75 × 36 mm gross, ergab nach der Münchener Elektrotechnischen Versuchsstation[4]) Wi = 0·53 O.; E = 1·078, beim Gebrauch 1·01 V., dann constant. Die Spannung sinkt bei Stromschluss etwas, steigt dann bis zu einem grössten Werthe und nimmt dann wieder langsam ab.

---

[1]) El. Anz. 1891, 1250. — [2]) Elektr. Zeitschr. 1890, 188. — [3]) Centralbl. El. 1888, 702. — [4]) El. Anz. 1888, 406.

Der von der Firma L i m a n & O b e r l ä n d e r hergestellte »Watt-Galvanophor«[1]), Grösse 20 × 9 cm, zeigt E = 1·55—1·60 V. und liefert bei dauernder starker Beanspruchung 34 A.-St., ohne betriebsunfähig zu werden; der Strom ist sehr constant. Untersuchungen der P h y s i k a l i s c h - T e c h n i s c h e n R e i c h s a n s t a l t zeigten, dass die EMK in 186 Tagen von 1·71 nur auf 1·51 V. fiel. Bei ununterbrochener Arbeit des Elementes betrug sie bei Schluss durch 5 O. nach 168 Stunden 0·71 V., bei Schluss durch 10 O. nach 360 Stunden 0·74 V., bei Schluss durch 50 O. nach 2256 Stunden 0·94 V.

Das »Blitz-Element« von J u n g h a n s & K o l o s c h e, über dessen Zusammensetzung nichts bekannt ist, eignet sich gut zur zeitweisen Entnahme verhältnissmässig hoher Stromstärken und für schwächere Dauerströme. E = 1·46 bis 1·60 V., Wi = 0·14 — 0·43 O., nach dreimonatlichem Gebrauche 0·19 — 0·94 O. Ein 21 × 9 cm grosses Element soll bei ununterbrochenem Betriebe und Entnahme von 0·3—0·5 A. bis zur völligen Erschöpfung eine Capacität von 120 A.-Std. besitzen. Elemente, die von der E l e k t r o t e c h n i s c h e n G e s e l l s c h a f t in Leipzig geprüft wurden, ergaben bei Schluss durch 1 O. einen schnellen Abfall der Stromstärke in 1 Std. von 1·1 auf 1 A., dann einen gleichmässigen in 25 Std. auf 0·7 A.; die Spannung fiel in 1 Std. von 1·4 auf 1·1 V., betrug nach 9 Std. 1 V. und nach 25 Std. 0·77 V. Bei Schluss durch 10 O. fiel die Stromstärke in den ersten 50 Std. von 0·13 auf 0·11 A., betrug nach 850 Std. 0·1 A., nach 1650 Std. 0·07 A., nach 2500 Std. 0·02 A.; die Spannung fiel in den ersten 50 Std. von 1·5 auf 1·2 V. und betrug

[1]) D. P. 73719 für S z y m a n s k i.

nach den oben angegebenen Zeiträumen 1·1, 0·95 und 0·5 V.

Skrivanow[1]) umgibt bei seinem auf S. 43 beschriebenen Elemente die negative Elektrode mit Filtrirpapier, Leinwand oder Asbest, die mit Alkalilauge durchtränkt sind. Das Zink-Kohle-Element von Arnold[2]) enthält Ammoniumchlorid, Zinkchlorid, Bleiglätte, Quecksilberoxyd und Cement.

Das Lalande-Element könnte man durch Zusatz von Ferrosulfat, wodurch Ferrihydroxyd fällt, zu einem transportablen machen.[3])

Als Erregerflüssigkeit schlägt Lütcke[4]) eine gesättigte Lösung eines oder mehrerer Chloride (z. B. von Kupfer, Eisen oder Zink) mit 2—3 Theilen Quecksilbernitrat vor.

Gassner[5]) tränkt die Kohlenelektrode mit Eisenchloridlösung und setzt dem Erreger Alkali oder Ammoniak zu, so dass als Depolarisator Eisenhydroxyd entsteht.

Hitchcock[6]) füllt den Kohlencylinder mit dem sauren breiigen Depolarisator, eine äussere Zinkbüchse mit dem halbfesten Erreger.

Mit Kaliumbichromatlösung getränktes Bimssteinpulver verwendet Frishmuth[7]) zur Füllung; Roberts[8]) Natriumbichromat, Permanganat und Alkalisalz. In dem Zink-Kohle-Elemente »Excelsior« dient nach Williams[9]) als Depolarisator ein Gemenge von 3 Theilen Kaliumbichromat, 2 Theilen Natriumnitrat, 2 Theilen Kaliumpermanganat, 4 Theilen Chlorochromsäure, 6 Theilen

---

[1]) E. P. 15068/1887. — [2]) A. P. 403868. — [3]) C.-Sch. 181. — [4]) A. P. 474454/1890. — [5]) D. P. 45251. — [6]) A. P. 430075. — [7]) A. P. 404699. — [8]) A. P. 386090. — [9]) El. Rev. (1898) 33, 299, 317.

Mangansuperoxyd und 20 Theilen Kohle, durch das, nachdem es bis zum Schmelzen der Salze erwärmt ist, Sauerstoff geleitet wird. Ein Element von 15 × 10 cm, in dem jede Elektrode eine wirksame Oberfläche von 110 cm^2 besitzt, soll 10—12 Std. lang 2 A. bei 1·785 V. liefern. Poppowitsch[1]) gibt folgende Packung an: Seesalz, Ammoniak, Kaliumbichromat, Braunstein, concentrirte Schwefelsäure, Sägespäne. Mit Mineralwolle, die mit Schwefelsäure und Chromsäurelösung getränkt ist, füllt Pennock[2]) sein mit Diaphragma versehenes Element. Desruelles saugt Chromsäuremischung durch Asbest auf. Renault und Desvernay[3]) füllen ein cylindrisches Graphitgefäss mit Kieselsäuregallerte. Dieser ist oben in der Nähe der Zinkelektrode ein Quecksilbersalz, unten ein Gemisch von Alkalichromat, Natriumsulfat, Quecksilbersulfat, Schwefelsäure und Salpetersäure (»Dynamogen«) beigemengt. $E = 1·5$ V.

Neuerdings füllt Renault[4]) einen Behälter aus Retortenkohle mit gelatinöser Kieselsäure, die am Boden mit dem 60fachen Volumen Chromsäure vermischt ist und oben eine Zinkspirale enthält. Bei geringer Grösse des Elementes soll sein E gross sein. Chromhydroxyd bringen Lesenburg und von der Poppenburg[5]) in den Kohlencylinder. Die übrige Füllung ist ein wunderliches Gemenge aus Stroh oder Heu, Dextrin, Glykose oder Stärke etc.

Dun[6]) füllt mit einem Stärkekleister, der mit Natronlauge (1:3) gekocht ist, ein Batterieglas etwa 1 cm hoch, stellt nach dem Erstarren den nur oben offenen

[1]) A. P. 511159. — [2]) A. P. 377210. — [3]) Génie civ. (1889) 15, 320; vgl. Montpellier, Rev. intern. de l'él. (1890) 10, 132. — [4]) L'Électricien 1895, 256. — [5]) E. P. 14089/1892. — [6]) G.-St. 348.

und seitlich durchlöcherten, mit Pergamentpapier umgebenen und mit Kohle und Permanganat gefüllten Kohlencylinder darauf, hängt den Zinkcylinder in das Glas ein und füllt es mit dem Kleister bis etwas unter den Rand. Nachdem Natronlauge in den Kohlencylinder gegossen ist, wird er mit Pergamentpapier geschlossen, mit dem Kleister und schliesslich mit Gyps oder Paraffin bedeckt. E = 1·3 V.

Um die Depolarisation an der negativen Elektrode gleichbleibend zu machen und an der Zinkelektrode ein leicht lösliches, gut leitendes Salz zu bilden, verwendet Ochs [1]) als Depolarisationsmittel ein unlösliches Bleisalz, gemengt für eine Kohlenelektrode mit Schwefel, für eine Metallelektrode mit Sulfid.

Die erregende Masse von Moorthamers [2]) (Salmiak, Aetzkalk und Chlorkalk) wirkt auch zugleich depolarisirend. Ausserdem ist die Kohle noch mit einem besonderen Depolarisator in einem Leinwandsack umgeben. Hartmann und Braun [3]) wählen als positiven Pol das Elementgefäss selbst, das aus Zink- oder Bleiblech besteht. Der Kasten ist innen mit Gyps bekleidet, der mit Chlorkalklösung angerührt worden ist. In das Gefäss kommt ein Brei aus Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat und Chlorkalklösung, darüber Chlorkalkpulver. Die negative Elektrode besteht aus Kohle oder Blei. Geschlossen wird das Element durch Cement, der mit Wasserglas angerührt ist, und durch eine Harzschicht.

v. Poppenburg [4]) benutzt zur Füllung von depolarisirten Zink-Kohle-Elementen ein zur Trockne ver-

---

[1]) D. P. 61079. — [2]) E. P. 17238/1888. — [3]) D. P. 47695. — [4]) E. P. 8226/1895.

dampftes Gemisch, das durch Aufkochen von 500 g Häcksel in 1 Liter Wasser und Zufügen von 250 g Quecksilberchlorid erhalten wird.

Wollaston[1]) setzt einen mit Silberchlorid zum grössten Theile umkleideten Silberdraht auf eine trichterförmige Eboniteinlage am Boden eines Zinkgefässes, füllt die breiige Abkochung von isländischem Moos in Ammoniumchloridlösung herum, bedeckt diese mit einer durchlöcherten Ebonitplatte und schliesst den Cylinder durch Glaswolle und Pech. Liebig und Willms[2]) umgeben den Silberchloridblock mit einem seitlich aufgeschlitzten, unten geschlossenen Zinkcylinder und füllen allen freien Raum mit Baumwolle, Filtrirpapier oder ähnlichen Materialien, die mit Zinksulfatlösung getränkt sind. Das zur Depolarisation dienende geschmolzene Gemenge aus $^1/_4$ Theil Silberchlorid, 10 Theilen Ammonium-Quecksilberchlorid und 3 Theilen Natriumchlorid rührt Scrivanow[3]) mit einer schwach sauren $80^0/_0$igen Zinkchloridlösung zu einem Brei an, bedeckt damit eine Kohlenplatte, legt 5—6 Blätter Filtrirpapier, das mit Zink- und Natriumchloridlösung durchtränkt ist, und dann das Zink darauf. E = 1·5—1·6 V.

Gaiffe legt zwischen eine Zink- und eine Silberplatte Silberchlorid und mit Zinkchloridlösung (1:100) durchfeuchtetes Filtrirpapier. Meinecke[4]) bildet Silberchlorid dadurch auf den Kohlenelektroden, dass er sie vor dem Eintauchen in die als Elektrolyt dienende Ammoniumchloridlösung mit Silbernitrat- oder -Sulfatlösung durchtränkt.

---

[1]) E. P. 669/1894. — [2]) A. P. 437469. — [3]) Dingl. (1883) 248, 178. — [4]) D. P. 52223.

Archer[1]) bringt die Elektroden, getrennt durch eine zur Absorption von Flüssigkeiten geeignete Substanz, in einen leicht zu öffnenden Kasten. Ein innerer wasserdichter und ein äusserer biegsamer Behälter schliessen bei Davis[2]) die Füllmasse ein. Höfel & Co.[3]) umspinnen die Zinkgefässe mit einer sehr festen, gegen Säure und Feuchtigkeit widerstandsfähigen Hülle von grossem Isolationswiderstand.

Zerlegbar gestaltet Pechül[4]) das Element dadurch, dass der Zinkcylinder aufklappbar gemacht wird. Mit der Erregersalzlösung wird Filtrirpapier getränkt und um die Kohle gewickelt.

Koller[5]) stellt Platten aus Metallsalzen und Agar-Agar her. Coleman[6]) lässt den Erreger von einem Strohpappdeckel, der an der Innenwand des Zinkgefässes liegt, aufsaugen. Gut ist auch mit siedendem Wasser ausgelaugte Holzasche dazu verwendbar.[7]) Schoth[8]) benutzt zusammengepresstes trockenes Torfmoos.

Aus siedender Seifenlösung, etwas Kleie und Aetzkali stellt Meserole[9]) ein Füllmittel her. Goodwin's[10]) Füllung mit Faserstoffen oder Vegetabilien ist nicht neu. Kieselsäuregallerte verwendet Zierfuss.[11]) Damit in ihr durch die aufsteigenden Gasblasen keine Risse entstehen, setzt ihr die Maschinenfabrik Oerlikon[12]) fein zertheilte feste Kieselsäure, oder Asbest, Glaswolle, Glaspulver zu.

H. T. Johnson[13]) legt Erreger und Depolarisator in abwechselnden Schichten übereinander. Damit Luft

---

[1]) A. P. 548415/1895. — [2]) A. P. 470552. — [3]) El. Anz. 1898, 1281. — [4]) D. P. 70648. — [5]) A. P. 496228. — [6]) A. P. 495306. — [7]) J. appl. él. 1890, 210. — [8]) E. P. 9928/1891. — [9]) El. World (1888) 11, 78. — [10]) E. P. 14901/1887. — [11]) D. P. 49423/1888. — [12]) D. P. 54251/1890. — [13]) A. P. 483654, 487839.

zutreten kann, macht Hoy[1]) Boden und Deckel des Gefässes porös.

Um das Austrocknen zu vermeiden, führt Hieronymus[2]) einen Docht von der Füllmasse zu einer darunter befindlichen, Wasser enthaltenden Kapsel. Wolfschmidt und Brehm[3]) verbinden zu demselben Zwecke die Füllmasse mit der Luft durch Glasröhren, die mit hygroskopischen Salzen gefüllt sind. Hellesen[4]) lässt die bei der Arbeit des Elementes gebildeten Gase durch hygroskopische Substanzen streichen, die den Raum zwischen den doppelten Wänden des Gefässes erfüllen.

Um den Gasdruck im Innern unschädlich zu machen, ordnet Jungnickel[5]) als Druckregulatoren im Elemente geräumige Glasflaschen mit abwärts gerichteten Oeffnungen an, in die der Elektrolyt gedrückt werden kann. Reiniger, Gebbert & Schall[6]) versehen die Elemente im Innern mit elastischen Hohlkörpern, die mit der äusseren Luft Verbindung haben. Starck[7]) schlägt zu demselben Zwecke ein Bunsen'sches Kautschukventil vor.

---

[1]) A. P. 441843. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 72. — [3]) D. P. 51624. — [4]) D. P. 48448. — [5]) E. P. 17269/1895. — [6]) D. P. 54461/1889. — [7]) D. P. 66676.

4. Normalelemente.

Die Normalelemente müssen grosse Constanz haben, leicht und mit absoluter Sicherheit mit ein und derselben elektromotorischen Kraft hergestellt werden können und möglichst niedrigen Temperatur-Coëfficienten zeigen. Die verwendeten Materialien müssen vollständig rein sein.[1])

Die am häufigsten verwendeten sind Quecksilbersulfat-Ketten (vgl. S. 55).

Latimer Clark[2]) bringt auf den Boden eines etwa 2 cm weiten Reagensglases Quecksilber, von dem ein im Element zum Kreise umgebogener, in den Boden des Glases eingeblasener Platindraht oder ein von der Oberfläche nach oben gehender, von einer Glasröhre umgebener Draht den Strom ableitet. Vor jedem Gebrauche wird das Quecksilber frisch bedeckt mit einer dickflüssigen Paste, die aus Mercurosulfat durch Kochen mit concentrirter Zinksulfatlösung und etwas Quecksilber hergestellt ist. In die Paste taucht ein Zinkstab. Man erhitzt das Element längere Zeit auf Siedetemperatur, um alle Luft aus der Paste zu entfernen, giesst auf

---

[1]) Electrician (1890) 24, 295, 343 (Lord Raileigh und Cahart); Phil. Mag. 1889 [5] 28, 420. — [2]) Phil. Transact. 1874; J. of the Soc. of Telegr. Eng. (1878) 7, 53.

diese etwas geschmolzenes Paraffin und verschliesst das Glas mit einem Paraffinstöpsel.

Lord Rayleigh[1]) hat gefunden, dass sich das Paraffin leicht vom Glase trennt, wodurch allmählich Eintrocknen des Elementes stattfindet. Die elektromotorische Kraft wird dann niedriger. Um dies zu vermeiden, dichtet er mit Marine-Leim. Man erhält auch eine zu niedrige elektromotorische Kraft, wenn die Zinklösung übersättigt oder das Quecksilber nicht rein ist. Um ersteres zu vermeiden, setzt man der Lösung einige feste Krystalle zu. Die Paste darf nicht sauer und die Zinksulfatlösung muss gesättigt sein, da sonst die elektromotorische Kraft zu hoch wird. Lord Rayleigh wendet ein H-förmiges Elementengefäss an.

Negbauer[2]) biegt das Quecksilber enthaltende Gefäss U-förmig und führt in den einen Schenkel den Platindraht ein.

K. Kahle[3]) von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt verwendet ein Gefäss (siehe Fig. 25) mit zwei verticalen, wenigstens 2 cm weiten und 3 cm langen, unten verschlossenen Schenkeln, die oben zu einem gemeinsamen, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbaren Halse von mindestens 1·5 cm Weite und 2 cm Länge vereinigt sind. In den Böden der beiden Schenkel sind etwa 0·4 mm starke Platindrähte eingeschmolzen. Diese werden überdeckt in dem einen Schenkel von Quecksilber, in dem anderen von einem heiss-flüssigen, nach dem Erkalten erstarrenden Amalgam aus etwa 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen Zink.

---

[1]) Phil. Transact. (1884) 175, 411. — [2]) Wied. Ann. (1892) 44, 765. — [3]) Zeitschr. f. Instrum. 1893, Heft 5.

Es muss darauf geachtet werden, dass nicht Theile des Amalgams mit dem Quecksilber in Berührung treten und die Wande der Schenkel nicht beschmutzt werden. Auf das Quecksilber wird eine etwa 1 cm hohe Schicht einer steifen Paste gebracht, die durch Zusammenreiben von 2 Theilen Mercurosulfat und 1 Theil Quecksilber mit einem Brei aus zerkleinerten Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung (letztere ist nur nöthig, wenn das Quecksilbersalz trocken ist) gewonnen ist. Die Paste muss überall von Zinksulfatkrystallen und kleinen Quecksilberkugeln durchdrungen sein. Grössere Luftblasen werden durch Klopfen entfernt. Paste und Amalgam werden mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen, und zwar so viel, dass sie auch noch bei der höchsten vorkommenden Temperatur im Ueberschuss vorhanden sind, überdeckt. Dann wird das ganze Gefäss mit concentrirter Zinksulfatlösung so weit gefüllt, dass beim Eindrehen des an seinem oberen Rande mit alkoholischer Schellacklösung bestrichenen Glasstöpsels nur eine kleine Luftblase bleibt, die das Gefäss bei starker Temperaturerhöhung vor dem Zerspringen schützt. Ist das Element zur Versendung bestimmt, so tritt an Stelle des Quecksilbers ein elektrolytisch amalgamirtes, kreisförmiges Platinblech von etwa 1 cm Durchmesser und 0·1 mm Dicke, das mit dem durch den Boden des einen Schenkels eingeführten Platindraht fest vernietet ist. Statt mit concentrirter Zinksulfatlösung

Fig. 25.

wird das Element mit der Quecksilberoxydulsulfat-Paste so weit gefüllt, dass beim Verschlusse diese eben vom Glasstopfen berührt wird. In den Glasstöpsel wird ein Thermometer eingeschmolzen, dessen Quecksilbergefäss möglichst tief in das Element hineindringt und dessen Scala möglichst weit daraus hervorragt. Zur sicheren und leichten Handhabung wird das Element in einer verschlussfähigen Metallkapsel befestigt, die zum Einsetzen in ein Petroleumbad bestimmt ist. Ihr Deckel ist mit zwei Klemmen versehen, von denen jede durch einen Platindraht mit je einer der Elektroden verbunden ist; ihr Boden ist durchlocht, so dass das Element von dem Petroleum des Bades umspült wird.

Das Quecksilber muss durch die bekannten Reinigungsverfahren und Destillation im Vacuum vollständig von allen positiveren Metallen befreit sein. Das »chemisch reine« Zink des Handels kann ohne Weiteres benutzt werden. Das Amalgam wird bei 100 Grad unter mässigem Umrühren hergestellt. Zinksulfat, das keine freie Säure und kein Eisen enthält, braucht nur umkrystallisirt zu werden. Ist freie Säure zugegen, so kocht man gleiche Theile Zinksulfat und Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung und Bildung eines weissen oder bräunlichen Niederschlages beim Erkalten mit Zinkfeilspänen im Porzellangefäss, lässt zwei Tage ruhig stehen und filtrirt, wenn kein Eisen vorhanden ist. Bei dessen Gegenwart elektrolysirt man die 60—80 Grad warme Lösung noch 6 Stunden unter Benutzung von Platinelektroden mit einer Stromdichte von 0·4 A. auf das Quadratcentimeter. Die Concentration der Lösung ist durch Bedecken des Gefässes während aller Operationen annähernd un-

verändert zu halten. Das Filtrat verrührt man mit säurefreiem Mercurosulfat (etwa 50 g pro Liter) so lange, bis nach eintägigem Stehen eine Probe, mit neuem Mercurosulfat geschüttelt, dieses selbst nach mehreren Stunden nicht mehr merklich gelb färbt. Dann wird filtrirt, eingedampft und auf dem Wasserbade unter Bedecken erkalten gelassen. Die concentrirte Lauge wird abgezogen und weiter verwendet. Die Krystalle werden durch Neigen der Schale von der Mutterlauge befreit, nicht zu scharf getrocknet und in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Ist das Mercurosulfat durch basisches Salz gelb gefärbt, so verrührt man 1 Theil mit 2 Theilen destillirtem Wasser und fügt unter Rühren so viel eines Gemisches aus 1 Theil Schwefelsäure und 1000 Theilen Wasser hinzu, dass die Gelbfärbung eben verschwindet. Der Brei wird nach dem Abgiessen der Flüssigkeit noch einige Male mit destillirtem Wasser durchgespült. Zeigt das zu verwendende Mercurosulfat selbst bei längerem Schütteln mit Wasser keine Gelbfärbung, so ist es mit Wasser auszuwaschen, bis sich diese in Spuren zeigt. Das feuchte Salz darf nur mechanisch von etwas Wasser befreit, nicht durch Erwärmen getrocknet werden.

Das so hergestellte Element dient jetzt meist bei Messungen als Normale, da es sehr constant ist und seine EMK nur um Zehntausendstel variirt. Der Werth des ziemlich grossen Temperaturcoëfficienten ist für eine bestimmte Temperatur unveränderlich.[1]) Nach S. Skinner[2]) ist bei einer Stromdichte von 0·0001 A. pro Quadratcentimeter wirksamer Quecksilberoberfläche die Polarisation zu vernachlässigen.

---

[1]) Limb, Compt. rend. (1895) 121, 199. — [2]) Phil. Mag. (1894) 38, 271.

Clark gab E seines Elementes, als Widerstandseinheit das Ohm der British Association zu Grunde gelegt, ungenau zu 1·457 V. an. Nach Lord Rayleigh ist sie, 1 O. = 1·06 Q.-E. angenommen, = 1·438 V., nach K. Kahle, wenn ausserdem 1 A.-St. 4·025 g Silber entspricht, = 1·4377 V., für 1 O. = 1·063 Q.-E. gleich 1·433 V., nach Glazebrook und Skinner[1] gleich 1·4342 V. bei 15 Grad, nach Limb[2] 1·4535 abs. V. bei 0 Grad. Sie nimmt zwischen 10 und 25 Grad bei Zunahme der Temperatur um 1 Grad im Mittel um 0·00115 V. ab. Nach A. Mauri[3] beträgt der Temperaturcoëfficient 0·00105.

Um das Kahle'sche Clark-Element bequemer tragbar zu machen, setzt Carhart[4] auf eine Asbestplatte, die Quecksilber und Quecksilbersulfatpaste in ihrer Lage hält, einen möglichst dicht an das Rohr schliessenden Zinkkolben, schützt dessen stangenförmigen Ansatz durch eine Glasröhre, umgibt ihn mit Zinksulfatlösung und schliesst diese nach oben durch einen paraffinirten Kork und eine Wachsschicht ab. Die Quecksilbersalzpaste und die Zinksulfatlösung enthält feine Krystalle von Zinksulfat. Zur Verhütung von Kurzschluss werden die Elemente mit einem in Serie zum Stromkreise geschalteten Graphitwiderstand von 10.000 O. versehen.[5] E = 1·440 V. bei 15 Grad. Von Matthews und Hewes[6] untersuchte Zellen ergaben Abweichungen von höchstens 0·04 %, im Mittel 0·02 %, vom berechneten

[1]) Proc. Roy. Lond. Soc. (1892) 51, 60. — [2]) Compt. rend. (1895) 121, 199. — [3]) Sitzung des Istit. lomb. di Scienze e Lett., Milano, 16. Mai 1895; Jahrb. Elektroch. (1895) 2, 55. — [4]) Electrician, London 1895, 844. — [5]) C.-Sch. 146. — [6]) El. Rev. (1892) 31, 32.

Werthe 0·03%. Der Temperaturcoëfficient beträgt 0·00040 bei 0 Grad, 0·000376 bei 25 Grad und 0·000361 bei 40 Grad.

Ersetzt man das Mercurosulfat durch das Acetat, so erhält man nach A. Mauri[1]) ein Element von ganz constanter EMK.

Weston, der früher[2]) Zink und Platin in einem Brei aus Zinksulfat und Mercurosulfat angewendet hatte, stellt neuerdings eine Zelle[3]) mit zehnmal kleinerem Temperaturcoëfficienten als ihn das Clark-Element besitzt her, indem er in diesem das Zink durch Cadmium, das Zinksulfat durch Cadmiumsulfat ersetzt. Jaeger und Wachsmuth verwenden ein T-förmiges Gefäss, das in einen entsprechend ausgebohrten Kork eingesetzt ist. Die Kathode besteht aus reinem Quecksilber. Dieses ist bedeckt von einer Paste aus Mercurosulfat, concentrirter Cadmiumsulfatlösung und einigen Krystallen von Cadmiumsulfat. Die Anode besteht aus flüssigem Amalgam aus 1 Theil Cadmium und 6 Theilen Quecksilber. E = = 1·025 V. bei 20 Grad, nach Muirhead und Dearlove[4]) bei Verwendung einer Anode aus 1 Theil Cadmium und 7 Theilen Quecksilber 1·0192 V. Der Temperaturcoëfficient zwischen 0 und 10 Grad ist — 0·00018, zwischen 10 und 20 Grad — 0·00050, zwischen 20 und 30 Grad — 0·00090. Die Cadmiumsulfatlösung muss durch Erwärmen mit Carbonat neutral gemacht werden. Geringe Verunreinigungen mit Zink-, Magnesium- und Ferrosulfat ändern die EMK nur um wenige

[1]) Sitzung des Istit. lomb. di Scienze e Lett., Milano, 16. Mai 1895; Jahrb. Elektroch. (1895) 2, 55. — [2]) A. P. 439737; Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 675. — [3]) E. P. 22482/1891. — [4] Wied. Beibl. (1894) 18, 936.

$^{1}/_{1000}$ Procent. Auch Spuren von Zink im metallischen Cadmium verursachen keine merkliche Abweichung von E; eine Beimengung von 2% Zink erhöht sie dagegen um 0·0004 V. Dearlove[1]) hebt neben dem geringen Temperaturcoëfficienten des Weston-Elementes und der Herstellbarkeit mit gewünschter Genauigkeit hervor, dass es keiner sorgfältigen Behandlung bedarf. Ob es den Vergleich mit dem Clark-Elemente aushalten kann, muss erst längere Erfahrung lehren.

Zur Construction des Normalelementes[2]) wird jetzt in ein messingenes elliptisches Gehäuse *A* (siehe Fig. 26) ein Holzblock *B* eingeschoben, der zwei durch eine horizontale Röhre *D* mit einander verbundene Reagensgläschen *C* und C^1 aufnimmt. Um das Cadmiumamalgam in *C* und das Quecksilber-Mercurosulfat-Gemenge in C^1 an ihrer Stelle zu halten, legt man ein Stück Musselin oder anderen Stoffes *E* darauf, biegt dessen Ränder nach oben und drückt einen mit Löchern *G* versehenen Kork *F* ein. Die Löcher gestatten den freien Zutritt der über dem Stopfen befindlichen gesättigten Cadmiumsulfatlösung zu den Elektroden. Eingekittete Stöpsel *M* verschliessen die Gläser *C* und C^1. Durch deren Boden gehen zu den Elektroden Drähte *H*. Sie sind mit Kupferdrähten *I*, die in Klemmen *J* stecken, verbunden. Letztere, die mit Deckkappen *L* versehen sind, werden vom Kautschukdeckel *K* getragen. Dieser wird aufgesetzt, nachdem der Raum über dem Block *B* mit einer Mischung aus Bienenwachs, Harz und Leinöl ausgegossen ist.

---

[1]) Electrician, London (1893) 31, 645. — [2]) D. P. 75194/1892.

M. Gouy[1]) ersetzt im Clark-Elemente das Mercurosulfat durch Quecksilberoxyd, die gesättigte Zinksulfatlösung durch eine 10%ige vom spec. Gew. 1·06. Um Berührung von Zink und Quecksilberoxyd zu verhindern, wird ersteres in eine Glasröhre eingeschlossen, die nur nahe am unteren Ende ein kleines Loch hat,

Fig. 26.

oder mit einem Leinwandbeutel umhüllt. Wenn das Element nach der Schliessung geschüttelt wird, verschwindet die negative Polarisation, die noch nicht $^1/_{1000}$ der E beträgt, nach einiger Ruhe. Die länger anhaltende, bei Ladestrom auftretende positive Polarisation kann durch kurz dauernde Schliessung vernichtet werden. E bei 12 Grad 1·390 V., bei t Grad 1·390—0·0002 (t—12) V.; nach Limb[2]) bei 0 Grad 1·3928 abs. V.; nach Glaze-

[1]) Journ. de Phys. 1888 [2] 7, 532, Compt. rend. (1887) 104, 781. — [2]) Compt. rend. (1895) 121, 199.

brook und Skinner[1]) bei Verwendung von gelbem Quecksilberoxyd 1·381 V, bei Verwendung von rothem 1·388 V. Das Element besitzt sehr kleinen Temperaturcoëfficienten und ist sehr widerstandsfähig.[2])

v. Helmholtz[3]) construirt ein Normalelement aus Quecksilber, Quecksilberchlorür; Zink, basischer Zinkchloridlösung aus 63·736 g Zinkchlorid, 0·881 g Zinkoxyd und 35·383 g Wasser. E = 1·047 V. Ostwald[4]) hat durch Verwendung einer Zinkchloridlösung von 1·409 spec. Gew. bei 15° ein Element mit E = 1·00 V bei 15 Grad hergestellt. Temperaturcoëfficient für 1 Grad C. + 0·00007. Nach H. S. Carhart liefert obige Zinkchloridlösung eine zu kleine E; sie muss vielmehr, damit E = 1 V. ist, bei 15 Grad das specifische Gewicht 1·391 haben.

Bei t Grad ist $E = 1 + 0{\cdot}000085\ (t - 15) + 0{\cdot}000{\cdot}0006\ (t - 15)^2 + 0{\cdot}000{\cdot}00001\ (t - 15)^3$, zwischen 10 Grad und 30 Grad $= 1 + 0{\cdot}000094\ (t - 15)$.

Negbaur[5]) verreibt das Quecksilberchlorür mit verschieden concentrirter Salzsäure, Natriumchlorid- und Lithiumchloridlösungen und schichtet es über Quecksilber. E mit Salzsäure 1:10 = 1 V., mit 4·0 Salzsäure gegen 0·99 Salzsäure oder 2·5 Natriumchlorid gegen 0·1 Natriumchlorid = 0·1 V.

Baille und Féry[6]) verwenden als positive Elektrode gleichfalls eine amalgamirte Zinkplatte, als negative einen Bleidraht, der von einer mit heiss gefälltem krystallinischem Bleichlorid gefüllten Glasröhre umgeben

[1]) Proc. Roy. London Soc. (1892) 51, 60. — [2]) Compt. rend. (1895) 121, 199. — [3]) Sitzungsber. der Berl. Akad. 1882, 834. — [4]) Zeitschr. phys. Ch. 1, 403. — [5]) Wied. Ann. (1891) 44, 767. — [6]) Journ. de Phys. 9, 234.

ist, als Elektrolyten Zinkchloridlösung von 1·157 spec. Gew., die durch Schütteln mit etwas Zinkoxyd neutralisirt ist. E = 0·5 V.; sie sinkt, wenn das spec. Gew. der Zinkchloridlösung von 1·005 bis 1·40 steigt, von 0·550 bis 0·460 V.; sie ändert sich um 0·0015 V., wenn nahe unter 1·157 das spec. Gew. sich um 0·01 vermindert; einem Temperatur-Unterschied von 46 Grad entspricht eine Aenderung der E von nur 0·005 V. Das Element zeigt eine etwas stärkere Polarisation als das Daniell-sche, wird aber rasch wieder normal. Bei längerem Gebrauch kann sich Blei auf dem Zink absetzen.

Schwefeljodid oder ein Gemenge von Quecksilberoxyd und Jod, das eine etwas höhere EMK gibt, gebraucht Northrup[1]) als Depolarisator. Dieser umgibt in dem von Queen & Co. hergestellten Elemente in Breiform die Kohlenelektrode, die sich am Boden eines Reagensglases befindet und zur Stromableitung ein Platindrähtchen besitzt. Ueber den Depolarisator ist bis zu $^2/_3$ der Höhe des Glases eine mit 6 Wasser angemachte Paste aus 2 Aluminiumchlorid und 3 Zinkoxyd gegossen, in der ein Zinkstab steht, der mit seiner unteren rechtwinkligen Abbiegung bis nahe an die Kohle reicht. Ueber dem Erreger befindet sich eine zähflüssige Masse. Verschlossen wird das Glas mit Gyps. Gasentwicklung soll bei dem Elemente vollständig vermieden sein. E = = 1·35 — 1·4 V; Wi = 25—30 O.

Vielfach hat man auch das mehr oder weniger abgeänderte Daniell-Element als Normale benutzt. Durch Diffusion der Kupfer- in die Zinklösung und dadurch

---

[1]) A. P. 520120/1894.

veranlassten Absatz von Kupfer auf dem Zink können aber Fehler von 2—3% gemacht werden. Immerhin kommt man für technische Zwecke mit einem Daniell-Elemente mittlerer Grösse aus, wenn man den Zinkcylinder frisch amalgamirt, den Kupfercylinder mit einem Stahlmesser abschabt, in der Thonzelle Zinksulfatlösung vom spec. Gew. 1·100 und ausserhalb ebenso dichte Kupfersulfatlösung verwendet. E annähernd = 1·095 V.

Wird die Kupfersulfatlösung concentrirter, so wird E grösser; wird die Zinksulfatlösung concentrirter, so verringert sich E. Diese Aenderungen sind aber annähernd gleich, so dass für gleich starke Lösungen, wenigstens in gewissen Grenzen, die absolute Concentration der Lösungen E nicht beeinflusst. Die geringste Oxydation des Kupfers erhöht E um 0·3%, ein Anflug von Oxyd um 2%. Der Kupferdraht muss deshalb vor jedem Gebrauch von neuem galvanisch verkupfert werden. Durch Oxydation des Zinks wird E erniedrigt; der chemisch reine Zinkstab muss deshalb vor dem Einsetzen in das Element mit sehr verdünnter Schwefelsäure abgespült oder amalgamirt werden. E ändert sich auch dadurch, dass sich allmählich bei Luftzutritt Kupfer in der Kupfersulfatlösung löst, und mit der Temperatur. Wenn diese von 37 auf 100 Grad steigt, kann nach Lindig[1]), verdünnte Schwefelsäure als einen der Elektrolyten vorausgesetzt, die Aenderung von E 3·6% ausmachen.

Crova und Garbe[2]) füllen ein U-förmiges Glasrohr, das einen weiteren und einen engeren Schenkel

---

[1]) Pogg. Ann. (1864) 125, 1. — [2]) J. de Phys. (1884) [2] 3, 299.

besitzt, und durch eingeschliffene Glasstopfen, in welche die Stromableitungsdrähte eingeschmolzen sind, verschlossen ist, zum Theil mit bei 0 Grad concentrirter Kupfersulfatlösung, in die ein Kupferdraht taucht, und bringen in den weiteren Schenkel eine Flasche aus Kaliglas, die bei 0 Grad gesättigte Zinksulfatlösung und einen an einen Platindraht angelötheten amalgamirten Zinkdraht enthält.

Auf ähnliche Weise verhindert Lodge[1]) eine Mischung der beiden Elektrolyten. Durch den luftdicht eingesetzten Stopfen eines 10 cm hohen Pulverglases geht eine beiderseitig offene Glasröhre, die aber am unteren Ende verengt ist. Sie nimmt einen amalgamirten Zinkblechstreifen auf. Durch einen Seidenfaden ist an ihr eine zweite kürzere, unten geschlossene Glasröhre befestigt, die mit Krystallen und Lösung von Kupfersulfat theilweise gefüllt ist, und in die ein oben isolirter Kupferdraht mit einer Endigung aus Elektrolyt-Kupfer taucht. Der Rand dieser zweiten Glasröhre ragt etwa 8 mm über die Oberfläche der verdünnten Schwefelsäure oder sehr verdünnten Zinksulfatlösung, die das Pulverglas zum Theil erfüllt, hinaus. Die Stromleitung erfolgt auch hier durch die Feuchtigkeit am Rande der kleineren Glasröhre. Wird verdünnte Schwefelsäure von 1·075 spec. Gew. bei 18 Grad und Kupfersulfatlösung von 1·2 spec. Gew. verwendet, so ist $E = 1{\cdot}182$ V. Für jeden Grad Temperaturerhöhung steigt E um 0·02%.

Burton[2]) füllt mit den Elektrolyten die beiden Schenkel eines U-Rohres, dessen Biegung einen mit Gyps

---

[1]) Phil. Mag. (1878) [5] 5, 1. — [2]) Phil. Mag. 1885 [5] 20, 126.

gefüllten Hahn besitzt. Ein ähnliches Gefäss verwendet A. Fleming[1]) und füllt es mit concentrirter Zinksulfat- und mit Kupfersulfatlösung. Wird E eines Clark-Elementes = = 1·438 V. gesetzt, so ist die der Fleming'schen Kette bei 18—20 Grad, wenn beide Lösungen das spec. Gew. 1·200 haben, nach Fleming = 1·104, nach C. L. Weber[2]) 1·106 V.; wenn die Zinksulfatlösung das spec. Gew. 1·200, die Kupfersulfatlösung 1·100 hat, nach Voller[3]) = 1·075, nach C. L. Weber[2]) 1·100, nach Lindig[4]) 1·101; wenn die Dichte der Zinksulfatlösung 1·400, die der Kupfersulfatlösung 1·100 beträgt, nach Fleming = = 1·074—1·083, nach Lindig[3]) 1·087. Wi = 300 O.

Hering[5]) hat bei dem Fleming'schen Normalelement in dem die beiden Gefässe verbindenden Rohre einen offenen Ansatz durch zwei Kautschukschläuche mit Quetschhähnen eingeschoben. Oeffnet man vor der Benutzung die Quetschhähne, so gleichen sich Druckdifferenzen in den Gefässen gegen die Luft aus, ohne dass Flüssigkeit aus einem Behälter in den anderen übertreten kann. Die wenige Flüssigkeit, die sich auch bei geschlossenen Quetschhähnen durch die Schläuche zieht, ist für elektrometrische Zwecke ausreichend.

Genau dieselbe Form hat auch Carhart[6]) dem Elemente gegeben. Er räth aber von seiner Verwendung ab.

Raoult[7]) bringt die beiden Elektrolyten in zwei getrennte, 12 cm hohe und 10 cm weite Gläser und verbindet diese durch eine 2 cm weite

---

[1]) Phil. Mag. 1885 [5] 20, 126. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 181. — [3]) Centralbl. El. (1888) 10, 684. — [4]) Pogg. Ann. (1864) 125, 1. — [5]) El. Rev. (1891) 18, 167; J. Frankl. Inst. 131, 394. — [6]) El. Eng. N.-Y. (1891) 11, 626. — [7]) Ann. Chim. Phys. (1864) [4] 2, 345.

∩-förmige Röhre, die mit Zinksulfatlösung gefüllt ist, und deren Schenkel durch poröse, mit Siegellack befestigte Thonplatten verschlossen sind. Durch die Glasdeckel der Gläser gehen ausserdem zwei Kupferdrähte. An dem einen hängt eine 9 × 5 cm grosse amalgamirte Zinkplatte, an dem andern eine ebenso grosse Platte aus galvanoplastischem Kupfer. Die Kupfersulfatlösung wird durch Krystalle, die sich in einem auf dem erweiterten Rande des einen Glases ruhenden Porzellansieb befinden. concentrirt erhalten. Nach dem Gebrauche wird die ∩-Röhre herausgenommen, abgespült und für sich aufbewahrt. Sie kann auch, ohne dass deshalb eine häufigere Erneuerung der Flüssigkeiten nothwendig wird, an ihrer Stelle bleiben, wenn man in ihr dicht über den Deckeln der Gläser Hähne anbringt und diese nach der Benutzung des Elementes schliesst. Die porösen Thonplatten können fortfallen, wenn man die ∩-Röhre enger nimmt, die Schenkel unten aufwärts biegt und capillar endigen lässt.

Kittler[1]) taucht die aus reinem amalgamirten Zink und aus Elektrolyt-Kupfer bestehenden Elektroden in concentrirte Zinksulfatlösung vom spec. Gew. 1·463 bei 18 Grad oder in verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·075 und in concentrirte Kupfersulfatlösung vom spec. Gew. 1·190, die durch einen Heber verbunden sind. Ist E eines Clark-Elementes = 1·434 V. gesetzt, so ist sie bei diesem Elemente mit Zinksulfatlösung = = 1·042 V., mit Schwefelsäure = 1·177 V.

Wied. Ann. (1882) 17, 890.

Shippey Bros.[1]) hängen an einem Hartgummideckel einen Zinkstab und darum zwei concentrische, aufgeschlitzte Kohlen-Braunstein-Hohlcylinder auf.

Für technische Controle der Voltmeter kann man auch die aus reinen Materialien hergestellten Bleiakkumulatoren nach dem System Faure benutzen.[2]) Sie sollten möglichst neu sein und erst etwa 12 Stunden nach der Ladung zur Controle gebraucht werden. Durch Lufteinblasen ist die Säure gut durchzumischen. Temperatur und Dichte ist zu beobachten. Man kann setzen E = 1·99 V. bei 1·15 S. G. Nach F. Streintz[3]) wird die Abhängigkeit der E von der Concentration der Schwefelsäure, wenn diese zwischen den spec. Gew. 1·055 und 1·279 schwankt, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$E_s = 1{\cdot}850 + 0{\cdot}917\ (S - S_0),$$

wo S das spec. Gew. der Säure, S_0 das des Wassers bei der Beobachtungstemperatur ist. Der Temperaturcoëfficient für einen Grad beträgt 0·000255 V., kann also für gewöhnlich vernachlässigt werden.

---

1) Electrician, London (1892) 30, 108. — 2) C.-Sch. 159. — 3) Wied. Ann. 1892, 46.

5. Allgemeine Vorschläge für Elemente und Elemententheile.

Zur gründlichen Beurtheilung von Elementen sind nach J. Zacharias [1]) 1—2 Jahre lange Beobachtungen nöthig. Die Spannung allein lässt auf die Güte nicht schliessen. Um ein vollkommenes Bild der Leistung zu haben, muss man diese nach Watt-Stunden bemessen und die Stromstärke angeben, die dauernd entladen werden darf. Einen Anhalt für die Güte gibt die Stromstärke bei Kurzschluss.

Engledue [2]) gibt eine umstürzbare Batterie an. Bei seinem verschlossenen Elemente setzt Wensky [3]) zwei Becher, zwischen denen sich ein Staubfilter zur Verhütung des Absatzes des positiven Metalls an der Anode befindet, mit ihren Oeffnungen zusammen und dichtet durch Gummiringe. Der eine Becher enthält das Depolarisationsmittel, der andere, den eine durchlochte Zinkplatte abschliesst, nimmt die sich ausdehnende Flüssigkeit auf.

Der Metallelektrode kann man nach Kookogey [4]) eine sehr grosse Oberfläche geben, wenn man viele kurze Drahtbündelchen an einem Metallband befestigt

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 584. — [2]) A. P. 481661. — [3]) D. P. 69465. — [4]) A. P. 425185.

und dieses zu einer flachen Spirale rollt. Um das Zink bis zum letzten Rest aufbrauchen zu können, gestaltet es d'Infreville[1]) als Stern mit abwärts stehenden Zacken. Der Stern hat oben in der Mitte einen konischen Zapfen, mit dem er, sobald er sehr klein geworden ist, in eine konische Bohrung, die sich unten in der Mitte eines neuen Sterns befindet, gesteckt wird. Sternförmige Elektroden, von denen die obere positive drehbar auf einem in der unteren stehenden Stabe sitzt, der mit Abstreichvorrichtung für den Zinkschwamm versehen ist und gehoben oder gesenkt werden kann, gibt Foote[2]) an. Um das Auftreten von Localströmen und damit nutzlosen Zinkverbrauch zu vermeiden, setzt Moseley[3]) die Elektroden aus mehreren dünnen amalgamirten Zinkblechen zusammen. Mehrere unter einander verbundene positive Elektroden stellt Robinson[4]) einer Kohlenelektrode gegenüber. Um den Zinkstab amalgamirt zu erhalten, umgibt ihn Lyon[5]) mit einer engen Scheide aus Ebonit, die unten auf zwei Seiten schräg abgeschnitten ist, und in die Quecksilber gegossen wird. Nur halb in das Elementenglas ragende Zinkcylinder stellt Rošt'lapil[6]) in eine ringförmige Glas- oder Porzellanrinne, die etwas Quecksilber enthält und durch Ausschnitte den Ablauf der concentrirten Zinksulfatlösung gestattet.

Als unlösliche Elektrode verwenden Shrewsbury und Dobell[7]) granulirtes Eisen oder anderes Metall im Gemenge mit Metalloxyd. Schäfer & Montanus und Dun[8]) schützen die eine Elektrode durch einen

[1]) El. Eng. N.-Y. (1892) 14, 160. — [2]) A. P. 489559. — [3]) E. P. 13463/1890. — [4]) A. P. 447016. — [5]) A. P. 502405. — [6]) Oest. Zeitschr. Elektrot. (1895) 13 427. — [7]) E. P. 9108,1892. — [8]) D. P. 40118.

Ueberzug oder eine Scheidewand aus Gelatine vor dem Angriffe der die andere Elektrode umspülenden Flüssigkeit, oder sie tränken poröse Scheidewände mit Gelatine. Etwa ein Jahr vorher (1886) hatte schon Pollack mit Tannin gegerbte Gelatinehäute vorgeschlagen.

Poröse Kohle erhält Hellesen[1]) durch Carbonisirung einer Mischung von Infusorienerde und Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Substanzen. Graphit oder thierische Stoffe können beigemengt werden. Zur Entfernung von Verunreinigungen glüht Acheson[2]) die Kohlenelektroden in einem mit Koks beschickten Schachtofen. Die hohlcylindrische, unten offene Kohlenelektrode von Davis[3]) ist so geformt, dass sie zugleich den Deckel des Elementenglases bildet. Hirliman[4]) hängt den Kohlencylinder mit einer oberen Erweiterung an einem oberen Flansche des Gefässes auf, während sich die Zinkplatte unten an die Gefässwand legt. Zur Herstellung eines guten Contactes zwischen Kohle und Zuleitungsdraht wird letzterer von Alimonda[5]) hakenförmig gebogen und in einer entsprechenden Vertiefung der Kohle durch eine darüber gekittete zweite Kohlenplatte festgehalten. Bei den zwei concentrisch angeordneten Elektroden Reud's[6]) ist die innere mit einem auf dem einen Endabschlusse isolirt befestigten Knopf, die äussere mit einem Henkel verbunden. Um den Strom gleich zu erhalten, dreht Marcus[7]) die eine, schraubenförmig gestaltete Elektrode.

---

[1]) Bull. intern. de l'él. 1892, 142. — [2]) A. P. 542982. — [3]) A. P. 430990 u. 430991. — [4]) A P. 554124/1896. — [5]) E. P. 19191/1894. — [6]) A. P. 489832. — [7]) D. P. 75834/1893.

Gardner[1]) setzt eine durch den Boden des Elementes gehende Klemmschraube so mit einer metallischen Feder in Verbindung, dass beim Einsetzen des Zinkcylinders der Contact mit ihr automatisch erfolgt.

Ueber Diaphragmen ist auf den vorhergehenden Seiten bereits Verschiedenes mitgetheilt worden. Da die meisten für die Elektrolyse mehr Interesse haben als für Elementen-Constructionen, werden wir im dritten Bande dieses Buches eine Uebersicht über die verschiedenen Vorschläge bringen. Hier seien nur noch zwei erwähnt, die sich auf die Construction beziehen.

Jeanty[2]) versieht poröse Zellen innen mit Rippen, um weniger haltbare Elektroden zu stützen. Clark[3]) bildet das Diaphragma aus zwei halben Hohlcylindern, die durch eine Bodenplatte und einen Sack zusammengehalten werden.

Zur Herstellung gesättigter Lösungen für die Elemente werden die Krystalle nach Poppowitsch[4]) zunächst an den Boden des Gefässes gebracht und erst wenn sich hier eine gesättigte Lösung gebildet hat, allmählich gehoben.

Um das Niveau der Erregerflüssigkeit immer gleich hoch zu halten, öffnet Powell[5]) beim Sinken desselben durch einen auf der Flüssigkeit liegenden Schwimmer das Ventil eines über dem Elemente angebrachten Vorrathsgefässes. Eine constante Batterie erhält Iwanowski[6]) dadurch, dass er die einzelnen Elementengefässe unter sich und mit einem besonderen luftdicht verschlossenen Behälter verbindet. Ueber diesem steht ein Reservoir

---

[1]) A. P. 543931/1895. — [2]) D. P. 83857. — [3]) A. P. 528286/1894. — [4]) A. P. 480033. — [5]) A. P. 490231. — [6]) E. P. 24172/1895.

mit der Vorrathsflüssigkeit. Es besitzt Oeffnungen, die bei normaler Stärke des Batteriestromes durch Elektromagnete geschlossen werden. Es kann also aus ihm nur so lange Flüssigkeit in den unteren Behälter fliessen, als es die Luftverdünnung noch zulässt. Nimmt aber die Stromstärke durch Polarisation ab, so lassen die Magnete nach, die Oeffnungen werden frei, und frische Lösung fliesst ab u. s. f. Den Flüssigkeitsstand in nicht luftdicht verschlossenen Elementen regelt E. A. Wunderlich[1]) durch Druckluft.

Wenn beim Füllen der Zellen lebhafte Gasentwicklung stattfinden sollte, wird das Steigen und Ueberfliessen des Elektrolyten nach Moffat[2]) dadurch verhindert, dass man in dem zweckmässig noch von einer Kittschicht überlagerten Deckel Luftröhren anbringt, die unter Kappen aus Celluloid, Ebonit oder ähnlichem Stoffe endigen. Der herausspritzende Elektrolyt wird von diesen aufgefangen und fliesst durch Löcher in den Luftröhren zurück. Abflussvorrichtungen für ausgenützte Lösungen und Vorrathsgefässe für Depolarisationssalze beschreibt Jeanty[3]).

Krystallbildung und Gasentwicklung will Stiens[4]) in seinem luftdicht verschlossenen Elemente durch ständige Bewegung des Elektrolyten hindern. Eine nicht ganz neue Circulations- und Lüftungs Einrichtung hat Schöning[5]) wieder entdeckt.

Als Erregerflüssigkeit schlägt Maîche[6]) Ammoniumnitrat, Schäfer[7]) Milchsäure oder Lactate vor. Die

---

[1]) D. P. 84619. — [2]) D. P. 85828. — [3]) D. P. 83856. — [4]) E. P. 4185/1892. — [5]) D. P. 80005. — [6]) E. P. 13215/1888. — [7]) A. P. 535464/1895.

Technik dürfte diesen theuren Substanzen kein besonderes Wohlwollen entgegenbringen.

Den Wasserstoff will Scheithauer[1]) durch Einführung von Sauerstoff in das geschlossene Element unschädlich machen (?). Um dem Luft-Sauerstoff, der depolarisiren soll, eine grosse Oberfläche zu bieten, besetzt Barnett[2]) die cylindrische Kohlenelektrode, in der ein von dem teigigen Elektrolyten erfülltes Gefäss mit der Zinkelektrode steht, mit Kohlenfäden. Diese werden hergestellt,[3]) indem man die Elektrode mit Baumwollesammt beklebt und dann diesen und das Klebemittel verkohlt. Vor dem Verkohlen kann der Sammt auch noch mit Platinlösung getränkt werden.

---

[1]) E. P. 17994 1891. — [2]) D. P. 81978. — [3]) D. P. 75221.

B. Elemente, die zur directen Elektricitätserzeugung aus Kohle dienen.

Fabinyi und Farkas[1]) verwenden als eine Elektrode einen Platintiegel, der durch Schmelzen von Kalium- oder Natriumhydroxyd innen mit Platinat überzogen ist, und als andere Elektrode Gaskohle in geschmolzenem Natriumhydroxyd. Die E wächst, wenn die Temperatur an der Kohle steigt, sie sinkt, wenn die Masse in der Nähe des Platins heisser wird. Lacassagne und Thiers[2]) bringen den Kohlencylinder in einen Tiegel mit geschmolzenem Aluminiumchlorid und einen Eisencylinder in einen conaxialen Tiegel mit geschmolzenem Natriumchlorid. Langhans[3]) will Kohle und Metalle in geschmolzenen Schwefelmetallen oder Metalloxyden verwenden.

Auch sonst sind wiederholt geschmolzene Oxyde oder Sauerstoff abgebende Salze (wie z. B. von Edison[4]) vorgeschlagen worden, meist mit der Absicht, die in der Kohle enthaltene potentielle Energie dadurch direct, wenigstens zum Theil, in kinetische elektro-dynamische Energie umzuwandeln.

Schon Faraday schlug eine Combination Eisen, Bleioxyd, Kohle vor. Das Bleioxyd wird in einem Eisen-

---

[1]) Compt. rend. (1888) 106, 1597. — [2]) Cosmos 8, 253. — [3]) Lum. él. (1886) 20, 459. — [4]) A. P. 490953.

tiegel geschmolzen und dann die Kohle eingetaucht. Es bildet sich Kohlenoxyd, das durch das Bleioxyd gleich weiter zu Dioxyd oxydirt wird, und Blei scheidet sich an der Kohle ab. Dieses wird aber bei der Schmelztemperatur des Oxyds wieder in Oxyd verwandelt und kann dann von Neuem zur Oxydation der Kohle dienen. Sehr leicht geht diese Regenerirung von Statten,[1]) wenn man das Schmelzgefäss durch eine nicht ganz bis zum Boden reichende eiserne Zwischenwand in zwei ungleich grosse Zellen theilt und in die kleinere die von Bleioxyd umgebene und mit einem Ableitungsdrahte aus Eisen versehene Kohle bringt. Das abgeschiedene Blei sinkt dann zu Boden, fliesst in die grössere Zelle und wird hier durch eingeblasene Luft oxydirt. Die sich bildende Bleiglätte schwimmt oben und wird automatisch continuirlich in die kleinere Abtheilung zurückgeführt. Natürlich wird der grösste Theil der Kohle verbrannt, ist also für die Stromerzeugung nutzlos.

Nach Ostwald[2]) ist es falsch, das Oxydationsmittel in den Raum zu bringen, der den zu oxydirenden Körper enthält. Deshalb dürfte folgende Combination vortheilhafter sein. Ein mit basischem Materiale ausgefüttertes Eisengefäss wird durch eine poröse Wand aus Magnesia in zwei Hälften getheilt. In der einen befindet sich die von geschmolzenem Bleioxyd umgebene Eisenelektrode, in der anderen die von einem geschmolzenen Gemische aus Kalium- und Natriumcarbonat umgebene Kohlenelektrode.

[1]) C.-Sch. 98. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 81, 122.

Neuerdings hat auch Langhans[1]) Bleioxyd oder Antimonoxyd, früher schon Crum statt dessen Eisenoxyd verwendet.

Der Elektrolyt kann bei diesen Elementen zurückgebildet werden. Unökonomischer sind die, bei denen dies nicht geschieht, so die Combination von A. C. Becquerel, der wohl zuerst Brennstoffelemente herstellte: Platin und Kohle in geschmolzenem Kaliumnitrat (E = 0·5 V.), von Jablochkoff: Eisen und Kohle in geschmolzenem Kalium- oder Natriumnitrat, und die ähnliche von Brard und von Bull[2]).

Dagegen wollen Shrewsbury und Dobell[3]) in ihrem Elemente, das Elektroden aus Kohle und aus Eisenrahmen mit Metallgewebe enthält, zwischen das ein Luftstrom zur Aufhebung der Polarisation getrieben wird, den aus geschmolzenem Natriumnitrat bestehenden Elektrolyten wieder durch einen Luftstrom regeneriren. Der Schmelze können auch[4]) Chloride, Chlorate, Bromide, Jodide oder Carbonate der Metalle zugefügt werden. Bei einer neueren Construction wollen Shrewsbury, Marshall, Cooper und Dobell[5]) durch einen Injector, der in einem quer von unten nach oben durch das Gefäss gehenden Circulationsrohre liegt, Salpetersäure zum Ersatze der verbrauchten Stickstoffoxyde einführen.

Jacques[6]) verwendet Eisen und Kohle in geschmolzenem Natriumhydroxyd und bläst Luft ein.

Nach C. J. Reed[7]) ist die in dieser Batterie erzeugte Elektricität keine directe Umwandlung der

[1]) El. Anz. 1890, 634. — [2]) E. P. 11712/1891. — [3]) E. P. 14181/1892. — [4]) E. P. 9569/1892. — [5]) E. P. 12483/1894. — [6]) A. P. 555511/1896. — [7]) El. World (1896) 27, 98.

Kohlenenergie, sondern wird durch Temperaturunterschiede an den Elektroden erzeugt.

Nach Brooks[1]) ist die Verwendung von Kaliumnitrat auch deshalb unzweckmässig, weil durch die heftige Reaction eine Controle unmöglich wird und sich meist viel Salz unnöthig zersetzt. Metalle sollten als Elektroden nicht benützt werden. Verschiedene Versuche über das elektrochemische Verhalten der Kohle bei der Verbrennung wurden gemacht.

Dagegen zeigte Borchers[2]), dass auch die Benutzung von Kohlen als solchen keine Aussicht auf Erfolg habe wegen der geringen Energieausbeute, der langsamen, vielleicht auch unvollständigen Lösung, und weil die Aschenbestandtheile der Kohle den Elektrolyten verunreinigen, ihn also schnell unbrauchbar machen.

So lange also kein geeigneter, gegen die mineralischen Beimengungen der Kohle indifferenter Elektrolyt gefunden ist, wird es sich mehr empfehlen, die Kohle erst in Kohlenoxyd überzuführen und dieses zu benutzen, wie es in den Gasbatterien von Mond und Langer und von Borchers (siehe später) geschieht.

Ein Element mit Kohle als Lösungselektrode gegenüber Bleisuperoxyd in heisser verdünnter Schwefelsäure gab A. Coehn[3]) einen starken constanten Strom und zeigte, durch 100 O. geschlossen, eine Spannung von 1·03 V. Diese Beobachtung ist kaum neu.[4])

[1]) El. Rev. 1894; Elektr. Zeitschr. (1894) 15, 550. — [2]) Ber. über die erste Jahresvers. d. deutsch. elektroch. Ges., Halle 1894. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 541. — [4]) Vgl. a. F. Vogel, Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 581.

C. Gasbatterien.

Die Gasbatterien sind theils Primär-, theils Secundär-Elemente. Bei einigen wird auch Elektricität direct aus Kohle erzeugt.

Gautherot scheint 1801 zuerst beobachtet zu haben, dass Silber- oder Platindrähte, die als Elektroden bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösung gedient hatten, nach Entfernung der primären Stromquelle und Verbindung mit einander, einen kurz dauernden, dem primären entgegengesetzten Strom lieferten.

Ritter[1]) schickte durch seine »Ladungssäule«, die aus gleichartigen Metallplatten und dazwischen gelegten, mit Natriumchloridlösung durchtränkten Pappe- oder Tuchscheiben aufgebaut war, einen Strom und beobachtete, dass sich die Metallplatten polarisirten. Die stärksten Ströme lieferten Silber, Gold und Platin, schwächere Kupfer, Messing, Eisen und Wismuth.

Grove[2]) setzt in die beiden seitlichen Hälse einer nicht zu breiten Wulff'schen Flasche (siehe Fig. 27)

---

[1]) Voigt's Magaz. f. d. neuest. Z. der Naturk. (1803) 6, 115. — [2]) Phil. Mag. (1839) [3] 14, 129; (1842) [3] 21, 417.

zwei Glasröhren ein, schmilzt in sie Platindrahte ein, die aussen Platinnapfchen mit Quecksilber oder Klemmschrauben, innen elektrolytisch mit Platinschwarz überzogene Platinblechstreifen tragen, die fast bis zum unteren Ende der Röhren reichen. Flasche und Rohren werden

Fig 27.

mit verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·200 gefüllt. Dann zersetzt man die Schwefelsäure in den Röhren elektrolytisch, oder leitet in die eine Röhre Sauerstoff, in die andere Wasserstoff. Verbindet man nun die Platindrahte mit einem Galvanometer, so erhält man einen dem Ladungsstrom entgegengesetzt gerichteten Strom positiver Elektricitat, der von dem mit Sauerstoff

beladenen Platinblech durch das Galvanometer zu dem mit Wasserstoff beladenen Platinblech fliesst. In der Flasche wird die Schwefelsäure bei Stromschluss zerlegt; Sauerstoff scheidet sich in der Wasserstoffröhre, Wasserstoff in der Sauerstoffröhre ab. Es entsteht Wasser. Neue Gasmengen werden von den Blechen absorbirt und durch die im Element gebildeten Gase vernichtet u. s. f., so dass allmählich das Gasvolumen abnimmt.

Grove hat auch Gaselemente gebildet aus: Wasserstoff und Chlor oder Kohlenoxyd, Sauerstoff und Chlor, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Aethylen und Sauerstoff, Phosphor und Sauerstoff, geschmolzenem Schwefel und Sauerstoff.

Eine praktische Abänderung der Grove'schen Kette gab Gülcher an. Smith sammelt die Gase unter 6 bis 7 Atmosphären Druck an. A. S. Herschel erhitzt die Platinplatten vor dem Gebrauche mehrere Tage in einem mit Kienruss gefüllten Tiegel. Lord Rayleigh verwendet statt der Bleche zwei 29 cm^2 grosse Platindrahtnetze, deren Oberflächen feucht gehalten werden, und von denen eins sich an der Luft, das andere sich in Wasserstoff befindet. Dahl[1]) erhält den Sauerstoff, mit dem er, ausser mit Wasserstoff, seine Batterie speist, durch Erhitzen von Natriummanganat. Der Rückstand wird durch Erhitzen im Luftstrom regenerirt. Gaugain giebt folgende Combinationen an: Sauerstoff oder Luft gegen Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Wasser-, Alkohol- oder Aetherdampf, L. Maîche Sauerstoff oder

[1]) A. P. 411426/1889; Lum. él. (1890) 39, 387.

Luft und Leuchtgas. E. Becquerel lässt den einen Platindraht ganz in Goldchloridlösung, den anderen zum Theil in Goldchloridlösung, zum Theil in Wasserstoff tauchen. Zenger bildet eine Kette aus Kohle in Bromdampf und Wasserstoff. Kendall[1]) senkt bei seiner Heizbatterie zwei in einander stehende Platin- oder Eisencylinder in geschmolzene Salze, erhitzt und leitet dem inneren Cylinder Wasserstoff, dem äusseren Sauerstoff oder Luft zu. Die Gase diffundiren und erzeugen durch ihre Verbindung elektrische Energie.

Etwas mehr praktisches Interesse als die bisher erwähnten Gaselemente besitzen die folgenden:

Die »Lüftungszelle« von Alder Wright und C. Thompson[2]) besteht aus einer porösen, mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge oder anderen Flüssigkeiten getränkten Thonplatte, die auf beiden Seiten mit einer Schicht von Platinschwamm und darüber mit dünnen Platinblechen zur Stromleitung bedeckt ist. Die eine Seite umgiebt ein flacher Kasten aus dünnen Guttaperchaplatten, in den Wasserstoff oder andere Gase geleitet werden. Der zur Stromerzeugung nöthige Sauerstoff wird an der anderen Seite der überzogenen Thonplatte aus der Luft entnommen oder dort in einen entsprechenden Kasten geleitet. Mit Wasserstoff liefert eine Zelle eine EMK von höchstens 0·7 V., dagegen werden bis 1·5 V. erhalten, wenn in der Natronlauge Kaliumpermanganat gelöst ist.

---

[1]) Chem. N. (1883) 49, 49; E. P. 10536/1886. — [2]) Proc. Roy. Soc. London (1889) 46, 372.

Eine längere Lebensdauer als das vorige besitzt das Gaselement von Mond und Langer[1]). Zu beiden Seiten einer Thonplatte befinden sich Gitter aus Hartblei, in die ganz dünne, durchlöcherte, mit Platinschwarz überzogene Platinblechfolie eingelegt ist. Diese ist von Kammern umgeben; in die eine wird Wasserstoff,[2]) in die andere Sauerstoff geleitet. Durch dieses Element soll man 50% der Arbeitsenergie des Wasserstoffes gewinnen können. Eine Batterie aus sieben hinter einander geschalteten Zellen, zu deren Herstellung 2·5 g Platinfolie und 7 g Platinmohr verwandt worden waren, und in der die wirksame Oberfläche des Platinblechs 5 m^2 betrug, lieferte einen Strom von 2 A. bei einer Spannung von 5 V., also 10 Watt in der Secunde. Wochen hindurch konnten Ströme erhalten werden, die pro Zelle 0·7—0·97 V. Spannung zeigten. Wenn der Platinschwamm etwas feucht wird, verringert sich die Wirksamkeit des Elementes sehr. Deshalb muss das Wasser, das sich durch die Wirkung des Stromes bildet, sofort entfernt werden. Ab und zu muss der Wasserstoff in die bisherige Sauerstoffkammer und umgekehrt der Sauerstoff in die bisherige Wasserstoffkammer geleitet werden, da die Schwefelsäure sonst ganz nach der einen Seite der Thonplatte gedrängt wird.

Treeby[2]) will eine im Principe ganz ähnliche Batterie schon früher construirt haben.

---

1) E. P. 2411/1888; D. P. 53868. — 2) Gase mit 36—40% Wasserstoff, die zur Verwendung geeignet sind, werden durch Ueberleiten von Generatorgasen über fein vertheiltes Nickel oder Cobalt, die auf 350—400 Grad erhitzt sind, gewonnen. Dadurch werden das schädliche Kohlenoxyd und die schädlichen Kohlenwasserstoffe entfernt. Ersteres zerfällt in Kohlenstoff und Kohlensäure, die durch Kalkmilch absorbirt wird, letztere in Kohlenstoff und Wasserstoff. — 2) Electrician, London (1889) 23, 206.

Um eine grössere Capacität zu erzielen, sättigen C. R. Cailletet und Collardeau[1]) Platinmohr bei 580 Atmosphären Druck mit Wasserstoff und Sauerstoff. Das Platinmohr nimmt dann so viel Gase auf, dass 1 kg 56 A.-St. liefert. Die anfängliche elektromotorische Kraft des untersuchten Elementes beträgt 1·80 V. Sie sinkt, bei einem Gesammtwiderstande des Stromkreises von 2 O., sehr schnell auf etwa 1 V. und bleibt dann ziemlich constant. Das Güteverhältniss beträgt 95—98%. Noch günstiger wirkt Palladiummohr, das bei 600 Atmosphären Druck die Gase absorbirt hat. 1 kg vermag 176 A.-St. zu geben. Aehnlich verhält sich Goldschwamm, während die Capacität von Anoden aus Silber-, Zinn-, Nickel- und Kobaltsuperoxyd durch Druck nicht beeinflusst wird.

Borchers[2]) gibt eine Gaskette aus Sauerstoff und Kohlenoxyd mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure als Elektrolyten an. In der Kupferchlorürlösung löst sich Kohlenoxyd auf und wird durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbrannt; diese Energie soll in elektrische übergeführt werden. Das Kupferchlorür geht durch den Luft-Sauerstoff allmählich in Chlorid über, wird aber bei Stromschluss in Chlorür zurückverwandelt. Das Kohlenoxyd kann in kupfernen Gefässen aufgefangen werden, da sich aus seiner Lösung in Kupferchlorür allmählich auch Kupfer abscheidet. Dagegen darf Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferchlorür nicht mit Kupfer zusammengebracht werden, da das

---

[1]) Compt. rend. 1894, Nr. 20. — [2]) Zeitschr. ang. Ch. 1895, 26; vgl. a. Elect. 1894 und Chem. Ind. 1894, 502.

durch Oxydation gebildete Chlorid bei seiner Reduction zu Chlorür Kupfer verbrauchen würde. Das Kohlenoxyd wird man in der Technik immer durch Leuchtgas oder Generatorgas ersetzen.

Das Element besteht aus einem viereckigen Trog *T* (siehe Fig. 28), der durch zwei Scheidewände *S* und *S'*

Fig. 28.

aus Glas, oder besser zur Verringerung des inneren Widerstandes aus Pergamentpapier in drei unter einander in Verbindung stehende Zellen getheilt ist. In der mittleren hängt eine Glocke aus Kohle *K*, unter die durch Rohr *R* Luft geleitet werden kann. In den beiden äusseren Abtheilungen befinden sich zwei Rohren aus porösem Kupfer *C* und *C'* mit zwei Zuleitungsröhren *r* und *r'* für Kohlenoxyd oder dieses enthaltende Gasgemische. Bei Schliessung fliesst positive Elektricität im

äusseren Stromkreise von der Kohlenglocke zu den Kupfercylindern.

Bei Anwendung von Kohlenoxyd, das stark mit Dioxyd verunreinigt war, zeigte das Element

geschlossen durch Wa in O.	Spannung in V.	Stromstärke in A.
0·1	0·05	0·5
1	0·20	0·20
5	0·275	0·060
10	0·300	0·040
20	0·400	0·020
50	0·400	0·008

Bei Kurzschluss konnte unter Verwendung von Generatorgas, und wenn die Zellen noch mit Kupferspänen und -Blechschnitzeln gefüllt wurden. die Stromstärke auf 0·64 A., bei Vergrösserung des äusseren Widerstandes die Spannung auf 0·56 V. erhöht werden. Da die Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Kohlenoxyds zu Dioxyd 68.000 g Cal. beträgt, so müsste nach der Thompson'schen Formel die Spannung $E = \frac{68\,000}{2 \times 23067} = 1{\cdot}47$ sein. Es werden also von der vorhandenen Energie 27% in elektrische übergeführt, d. i. viel mehr, als durch die Dampfmaschine oder die Dynamomaschine aus Kohle erhalten werden. Quincke macht aber darauf aufmerksam, dass die Generatorgase nur 50% der ursprünglich vorhandenen Kohle enthalten, so dass der Nutzeffect statt 27% nur 13% betrüge.

Dieses Resultat ist ungünstiger als bei der Gaskette von Mond und Langer, die allerdings weniger widerstandsfähig ist.

Statt Lösungen von Kupferchlorür können auch solche von Eisen-, Mangan-, Kobalt- und anderen Salzen verwendet werden. Auch feste Körper, z. B. Kupferoxyd, wären als Sauerstoffüberträger zu benutzen. Man kann auch die Lösungen ausserhalb des Elementes mit Sauerstoff und Kohlenoxyd sättigen und dann den Elektroden zuführen.

Rodgers[1]) lässt zwei Elektroden aus gleichem Metalle in den aus geschmolzenem Metalloxyd bestehenden Elektrolyten tauchen und leitet an der einen Berührungsfläche Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff etc., an der anderen Sauerstoff oder atmosphärische Luft etc. hindurch.

Legt man[2]) auf die Oberfläche einer Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak ein mit Platinschwarz überzogenes Platinblech und verbindet dieses durch einen Draht mit einem am Boden des Glases liegenden Kupferblech, so geht ein Strom durch den Draht und die Flüssigkeit. Der am Platin absorbirte Sauerstoff geht zum Kupfer und oxydirt es. Das Kupferoxydul löst sich in Ammoniak. Die EMK beträgt 0·5—0·6 V.; sie wird grösser, unter gleichzeitiger Verminderung des inneren Widerstandes, wenn der Ammoniaklösung etwas Natrium- oder Ammoniumchlorid zugefügt wird, und steigt auf 0·8 V. bei Verwendung von comprimirtem Platinmohr. Beträgt die Stromdichte auf das Quadrat-

[1]) A. P. 487644. — [2]) C.-Sch. 109.

centimeter mehr als ein Mikro-A., so nimmt die Stromstärke eines solchen Elementes sehr schnell ab.

Füllt man [1]) ein Gefäss mit Ferrosulfatlösung oder verdünnter schwefliger Säure und führt von ihm einen Heber oder einen Docht in ein zweites, das verdünnte Schwefelsäure enthält, verbindet man dann durch einen Metalldraht ein im ersten Gefäss befindliches Platinblech mit einem auf der Oberfläche der Schwefelsäure schwimmenden, so geht Sauerstoff von dem letzteren Platinblech zur Ferrosulfat- oder Schwefligsäurelösung und oxydirt sie. Gleichzeitig erhält man einen Strom.

Da für die Gaselemente mit Platinschwarz überzogenes Platinblech eine Rolle spielt, sei hier eine Vorschrift von Carhart [2]) gegeben, nach der das Schwarz als nicht leicht abzureibende Oberflächenumformung des Bleches erhalten wird. Man elektrolysirt eine Zinksulfatlösung zwischen Platinelektroden bei $D_{qm} = 100$ A. und lässt die mit Zink bedeckte Kathode 24 Stunden in der Lösung stehen.

Ein technisch nur einigermassen brauchbares Gaselement giebt es noch nicht, ebensowenig wie eines, das zur directen Elektricitätserzeugung aus Kohle dienen kann. Deshalb sei hier nur noch verwiesen auf die Arbeiten von Reed [3]), R. Mond [4]), Haeussermann [5]), Bucherer [6]), Borchers [7]), Tatlow [8]) Hering und

[1]) Proc. Roy. Soc. 44, 182. — [2]) El. World (1895) 26, 551. — [3]) Electrician (1895) 25, 419, 482. — [4]) Electrician (1895) 25, Nr. 669. — [5]) Zeitschr. ang. Chem. 1895, 99. — [6]) Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 28. — [7]) Zeitschr. ang. Chem. 1895, 26; Zeitschr. Elektroch. (1895) 1, 481; vgl. a. pag. 503. — [8]) Electrician (1895) 25, Nr. 3.

v. Dobrowolsky[1]), Korda[2]), Powell[3]), Schmitz[4]), Th. Zettel[5]), F. Vogel[6]) und die von uns an anderer Stelle angeführten Versuche von Case[7]) und Skinner[8]).

---

[1]) Electrician (1895) 34, 597. — [2]) Compt. rend. (1895) 120, 615. — [3]) El. Rev. 7. December 1894. — [4]) Elektr. Zeitschr. (1895) 16, 145. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 543; Zeitschr. ang. Chem. 1895, 26. — [6]) Elektrot. Zeitschr. (1895) 16, 556. — [7]) Proc. Roy. Soc. London (1886) 40, 345. — [8]) Proc. Phys. Soc. London (1895) 13, 477.

D. Thermosäulen.

Trotz älterer Wahrnehmungen Ritter's (1801) und Schweigger's (1810) über Ströme, die durch Temperaturdifferenzen entstehen, gebührt Seebeck (Ende Juli 1821[1]) das Verdienst der ersten wissenschaftlichen Beobachtungen und Forschungen über die thermoelektrischen oder Thermoströme. Zwei Jahre später veröffentlichten Jelin und van Beck ähnliche Untersuchungen. Dass die Legirungen sich noch besser als die Metalle allein für Thermoelemente eignen, zeigte schon Seebeck[2]). Später beschäftigte sich besonders eingehend Rollmann[3]) mit ihnen. Auf das stark negative Verhalten der Sulfide wies zuerst Cumming[4]) hin. E. Becquerel[5]), Hankel[6]) und Bunsen[7]) befassten sich weiter damit. Letzterer zeigte auch, dass Pyrolusit sich ähnlich verhält.

Schon Seebeck hatte mehrere Thermoelemente hinter einander zu einer Säule geschaltet. Einigermaassen brauchbare Batterien gaben aber zuerst Oersted und Fourier[8]), sowie de la Borne[9]) an. Die Legirungen

[1]) Abh. Akad. Wiss. Berl. 1822/23, 265. — [2]) Pogg. Ann. (1826) 6, 148. — [3]) Pogg. Ann. (1851) 83, 77; 84, 275; (1853) 89, 90. — [4]) Ann. of Phil. 1823, 177; Schweigg. J. 40, 317. — [5]) Ann. Chim. Phys. ([illegible]) [3] 34, 157; (1866) [4] 8, 419. — [6]) Pogg. Ann. (1844) 62, 197. — [7]) Pogg. Ann. ([illegible]) 123, 505. — [8]) Ann. Chim. Phys. (1823) 22, 375. — [9]) Ann. Chim. Phys. ([illegible]) 432.

wurden zuerst von Rollmann[1]) zum Aufbau von Säulen benutzt.

An eine gute Thermosäule müssen folgende Anforderungen gestellt werden: Die zur Construction der Elemente gebrauchten beiden Substanzen müssen in der thermoelektrischen Spannungsreihe möglichst weit von einander entfernt stehen, damit die ohnedem geringe EMK nicht zu unbedeutend wird. Ihr Schmelzpunkt muss ein möglichst hoher sein, weil man sonst ohne Eiskühlung keine genügend grossen Temperaturdifferenzen erzielen kann. Die Materialien müssen billig und gut zu verarbeiten sein, dürfen auch durch die Hitze nur unwesentlich verändert werden. Der isolirende Zwischenkörper muss genügend fest und elastisch sein und einer hohen Temperatur widerstehen können.

Trotzdem die Thermosäulen im Betriebe viel reinlicher sind als die galvanischen Elemente und kaum einer Wartung bedürfen, sind sie doch wegen ihrer verhältnissmässig geringen EMK nur für ganz bestimmte Zwecke verwendbar. Neuerdings hat man sie vielfach zum Laden von Akkumulatoren empfohlen. Auch in der besten Thermosäule wird nicht mehr als 1% der zugeführten Wärme in elektrische Energie verwandelt.[2]) Dass diese Batterien vorläufig noch sehr unökonomisch sind, erhellt auch daraus, dass sie dreissigmal so viel Gas gebrauchen, als ein Gasmotor zur Erzeugung derselben elektrischen Arbeit in einer Dynamomaschine nöthig hat.[3])

---

[1]) Dingl. (1856) 139, 422. — [2]) Elektr. Zeitschr. (1891) 12, 186. — [3]) Elettricità 1890, 583.

Man kann die Thermosäulen eintheilen in solche, bei denen

1. beide Elektroden aus einfachen Metallen bestehen;

2. die eine Elektrode ein Metall, die andere eine Legirung ist;

3. die eine Elektrode aus einem Metalle, die andere aus einem Oxyde, Sulfide oder einer ähnlichen Verbindung besteht;

4. beide Elektroden Legirungen sind.

Die Thermoströme zwischen Metallen und Elektrolyten hat man bisher kaum (in den thermo-elektrochemischen Elementen), die zwischen zwei Elektrolyten noch gar nicht in gebrauchsfähigen Batterien zu erzeugen gesucht.

1. Thermosäulen aus zwei einfachen Metallen.

Eine Reihe von Wismuth- und Antimonstäbchen löthen Nobili und Melloni[1]) zickzackförmig so zusammen, dass die Löthstellen abwechselnd auf der einen und der anderen Seite liegen, füllen die Räume zwischen den parallelen Stäben mit isolirender Substanz aus und umgeben die würfelförmige Säule mit einer Messingfassung. Das Antimon ersetzt Gaugain durch Kupfer.

Nickel- und Eisendrähte verwendet Noack[2]). Die Löthstellen werden durch die Wände der Säule hindurch in zwei Reihen Röhren geführt. Durch die eine Reihe strömt Wasserdampf, durch die andere Kühlwasser. Zu Temperaturmessungen schlagen Chassagny und Abraham[3]) ein Thermoelement aus Kupfer- und Eisendrähten vor.

Eine Batterie von Clamond und Sundré[4]) aus 3000 Zink- und Antimonwürfeln, die durch biegsame Zinnplatten verbunden sind, zeigt E = 218 V., Wi = = 31 O. Rust[5]) stellt die Verbindung in einer ähnlichen Säule durch Eisendrähte her. Zink und Eisen verwenden Clamond und Carpentier[6]).

---

[1]) Pogg. Ann. (1830) 36, 526. — [2]) Zeitschr. phys. chem. Unterr. (1893) 6, 63. — [3]) Compt. rend. (1890) 111, 477. — [4]) Nature (1879) 20, 301. — [5]) E. P. 5092/1886. — [6]) Compt. rend. (1885) 100, 985.

2. Thermosäulen aus einem Metalle und einer Legirung.

Die Combination einer Legirung aus 1 Theil Wismuth und 1 Theil Antimon mit Kupfer gab E. Becquerel[1]) eine drei- bis zehnmal grössere EMK als Wismuth-Kupfer; die einer Legirung aus 10 Theilen Wismuth und 1 Theil Antimon mit Kupfer gab E = 0·0062 D. bei 100 Grad Temperaturdifferenz. Clamond[2]) baut aus Prismen von Wismuth- und von Antimonlegirung, die durch Streifen aus Eisenblech verbunden sind, eine Säule in der Form der Noë'schen (siehe später) auf. Morren hatte 1855 Wismuth und verzinntes Eisenblech vorgeschlagen.

Aus chemisch reinem Nickel und einer Antimonlegirung bestehen die Elemente der Gülcher'schen[3]) Säule (siehe Fig. 29), die sich in den letzten Jahren wegen ihres verhältnissmässig grossen Nutzeffectes, ihrer Haltbarkeit, des billigen Betriebes und der bequemen Handhabung vielfach Eingang in die Laboratorien verschafft hat und auch zum Laden von Akkumulatoren besonders empfohlen wird.[4])

---

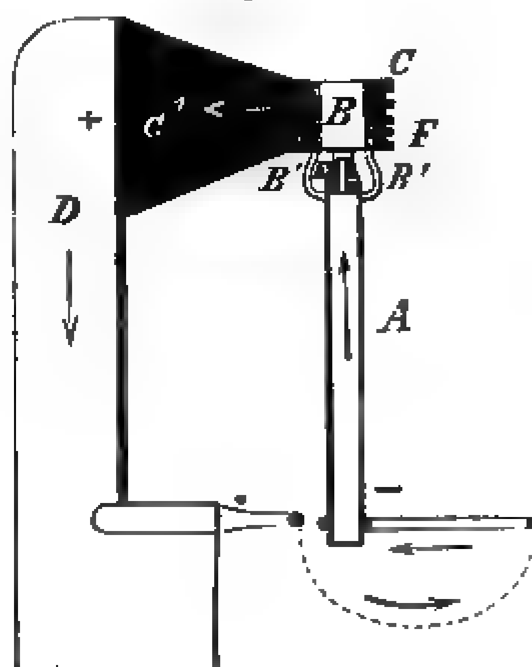
[1]) Ann. Chim. Phys. (1866) [4] 8, 408. — [2]) Mondes (1880) 51, 351. — [3]) D. P. 44146, 59676, 59693. — [4]) Vgl. Elbs, Chem.-Ztg. (1893) 17, 66, 97.

Die Elemente sind, in zwei parallelen Reihen hinter einander geschaltet, auf einer Schieferplatte befestigt.

Fig. 29.

Diese bildet die Decke eines Canales, in den das in der

Fig. 30.



angesetzten Schlauchtülle mit Luft gemengte Gas einströmt. Aus dem Canale tritt das Gas in Röhrchen *A*

(siehe Fig. 30) aus reinem dünnen Nickelblech, die zugleich die positiven Elektroden bilden, und dann in Specksteinbrenner E, auf die Schornsteine aus Porzellan mit einseitig vorstehenden Glimmerröhrchen aufgesetzt sind. Durch die blauen Heizflämmchen wird das schmiedeiserne, cylindrische Verbindungsstück *B* der beiden Elektroden erwärmt. Der aus vier Klauen *B'* bestehende untere Theil desselben ist mit den Nickelröhren hart verlöthet. Um den oberen Theil ist eine widerstandsfähige Antimonlegirung *C* herumgegossen, welche die negativen Elektroden bildet. Ein Zerspringen der Hohlcylinder *C* wird durch eingegossene Drahtspiralen *F* vermieden. An dreieckigen Verlängerungen *C'* der negativen Elektroden *C* sind nach unten umgebogene Kupferblechstreifen *D* angelöthet, die in Einschnitten am Rande der Schieferplatte stehen. Sie dienen sowohl zur Verbindung der Elemente, indem Kupferdrähte an sie und an das untere Ende des Nickelröhrchens im folgenden Elemente angelöthet sind, als auch zur Kühlung der einen Reihe von Löthstellen durch Luftcirculation. Zum Betriebe der Säule ist ein Gasdruckregulator nicht nothwendig, weil Ueberhitzung und damit Zerstörung nicht eintritt, wenn der Gasdruck nur nicht über 50 mm Wassersäule steigt.

Die Batterie wird von Julius Pintsch in Berlin in drei Grössen hergestellt, von denen Nr. 1 hauptsächlich zu Demonstrationszwecken und zum Betriebe kleiner Inductionsapparate, Nr. 2 zu elektrolytischen und galvanoplastischen Arbeiten und Nr. 3 zum Laden von Akkumulatoren dient. Bei einem normalen Gasdrucke von etwa 30 mm Wassersäule unmittelbar vor der Einströ-

mungsdüse und 8—10 Minuten nach dem Anzünden zeigt: [1])

Säule Nr.	Anzahl der Elemente	Gasverbrauch Liter pro Stunde	E M K V.	Nutzbare Klemmen-spannung V.	Wi in O.
1	26	70	1·5	0·75	0·25
2	50	130	3·0	1·50	0·50
3	66	170	4·0	2·00	0·65

Die Betriebskosten betragen also 1, 2, beziehungsweise $2^1/_2$ Pfennig für die Säule und Stunde. Jede der drei Grössen liefert unter obigen Verhältnissen etwa 3 A. Die totale elektrische Energie beträgt demnach etwa 70 V.-A. auf 1 cm^3 Gasverbrauch in der Stunde, so dass der Nutzeffect etwa dreimal so gross ist als bei den anderen gebräuchlichen Säulen (z. B. Noë, Clamond). Den maximalen Wirkungswerth berechnet Kollert[2]) zu 16%; gemessen wurden nur 0·66%.

Auch aus Nickel und Antimonzinklegirung setzen Lebiez und Verchere[3]) die Elemente zusammen. Statt Zink kann auch Cadmium genommen werden. Die Löthstellen werden durch Leitung erhitzt.

Messing- und Zinkscheiben, die auf einander liegen, trennt Buff durch dünne Glasplatten und verbindet die erste und letzte Scheibe durch Platindraht. Erhitzt wird mit heisser Luft. E. Becquerel[4]) stellte Neusilber-Tellur-Elemente zusammen. Sie sind nicht haltbar und

---

[1]) Vgl. dazu Uppenborn's Messungen an einer älteren Säule, Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 434. — [2]) Wied. Beibl. 1893, 222; vgl. a. Elektr. Zeitschr. 1890, 333. — [3]) E. P. 18030/1887. — [4]) Compt. rend. (1866) 61, 146.

zu theuer. Eine Säule, die bei 1 m^3 Gasverbrauch 80 V.-A. liefern soll, hat Raub[1]) aus ringförmigen Neusilber-Antimon-Elementen zusammengestellt. Die elektropositive Legirung wird zwischen zwei Kupferringe eingegossen.[2]) An den inneren, den Heizring, ist das elektronegative Metall in dünnen Blechstreifen angelöthet, an den äusseren strahlenförmige Kühllappen. Die zwischen zwei Gussplatten verschraubten Elemente umgibt ein Blechmantel. Schon zwei Jahre früher (1885) will Jehl[3]) eine ähnliche Säule construirt haben. Neusilber und Eisen verbindet Jobert zu Thermoelementen.

In der von Thenard angegebenen Combination Bronze: Gusseisen geht der Strom von der warmen zu der kalten Löthstelle. Umgekehrt bei Bronze: Eisen und Gusseisen: Eisen. Barus[4]) stellt ein Element Platin: Platin-Iridium, Bruchietti[5]) eins Palladium: Palladium-Wasserstoff zusammen.

In Eisenblechkästen giesst Iden[6]) eine Zink-Antimon-Legirung, in der Polstücke aus einem anderen Metalle stehen. Aus Elementen ähnlicher Zusammensetzung, in denen das Eisen auch durch Nickel ersetzt sein kann, bauen Clamond und Carpentier[7]) eine Säule (siehe Fig. 31) auf, die gewöhnlich nur den Namen des ersten Erfinders trägt. Auf Stäben aus einer Legirung von Antimon und Zink liegen als andere Elektroden verzinnte Eisenblechstreifen, die auch gleichzeitig zur Verbindung der einzelnen Elemente dienen. Diese und

---

[1]) D. P. 42353 — [2]) Darauf hat Hauck schon 1880 ein Patent erhalten Hck. 308. — [3]) Electrician (1888) 21, 62. — [4]) Phil. Mag. (1893) [5] 35, 173, 296. — [5]) Electrician (1893) 32, 91. — [6]) A. P. 479596. — [7]) Compt. rend. (1885) 100, 985.

die aus je zehn von ihnen zusammengesetzten über einander liegenden Kränze werden durch Asbest isolirt. In der Mitte der Säule ist durch eine Mischung von Kaliwasserglas mit Asbestpulver ein verticaler Röhrenbrenner eingekittet, der aus einem durchlöcherten Thon-

Fig. 31.

oder Porzellancylinder besteht. Um sein Zerspringen durch zu schnelle Abkühlung zu verhüten, muss man nach dem Gebrauche der Batterie ihn mit einem Eisendeckel schliessen und dann erst das Gas abstellen. Ueberhitzung wird dadurch vermieden, dass man die Zuströmung des Gases durch einen kleinen Wasserregulator constant macht. Ein Ventil schliesst bei

steigendem Gasdrucke die Eintrittsöffnung theilweise und giebt sie bei niedriger werdendem Drucke mehr frei. Nach einstündigem Heizen erhält man bei 180 Liter Gasverbrauch in der Stunde etwa $^3/_4$ A. In den Handel kamen zwei Modelle:

Modell Nr.	Anzahl der Heizkränze	E in V.	Wi in O.
1	12	8·0	3·20
2	6	3·6	0·65

Die ganz ähnlichen Säulen von Chaudron geben bei 50 Elementen E = 2·9 V., J = 4 A., Wi = 0·38 O., Nutzleistung 5 W., bei einem Gasverbrauche von 200 Litern in der Stunde; bei 100 Elementen E = 5·5 V., J = 6 A. bei 300 Litern Gasverbrauch.[1])

[1]) Vgl. Telegr. J. and El. Rev. (1887) 20, 122.

3. Thermosäulen aus einem Metall und einer Verbindung.

Aus Kupfer und Kupfersulfür stellte Ruhmkorff Säulen her, die wegen der schlechten Leitfähigkeit des Schwefelmetalls kaum brauchbar sind. Bunsen[1]) hat Stäbchen aus Kupferkies mit je zwei platinirten Kupferdrähten verbunden und den einen über die Temperatur des schmelzenden Zinns hinaus erhitzt, den anderen in Wasser abgekühlt. E = 0·1 D., Wi 18mal grösser als beim Daniell-Element. Die Kupferkiesplatten sind schwierig herzustellen und nur unvollkommen mit dem platin-plattirten Kupfer in Contact zu halten. Auch Stefan's Versuche, aus Kupfer- und Eisenkies brauchbare Batterien zu erhalten, führten zu keiner praktischen Construction.

Eine dauerhaftere Säule bauten Mure und Clamond[2]) aus Bleiglanz und Eisen auf. Je 12 Elemente aus 4 mm langen, 8 mm breiten Streifen Bleiglanz und aus 55 mm langen und 8 mm breiten Streifen Eisenblech bilden Ringe, die horizontal so über einander gelegt werden, dass innen ein Heizcanal entsteht. Bei

---

[1]) Pogg. Ann. (1864) 123, 505. — [2]) Compt. rend. (1869) 68, 1255; vgl. E. Becquerel, ebenda, 1256.

allmählichem Erhitzen zeigte eine Batterie aus 120 Elementen nach Beetz[1]) E = 0—2·96 D.; Wi = = 2·06—2·932 Q.-E. Eine von Koch in Eisleben hergestellte hatte nach H. Kayser[2]) E = 0·5—6·1 V., Wi = 2·95—4·07 O. bei einem Gasverbrauche von 100 bis 350 Litern in der Stunde.

---

[1]) Wied. Ann. (1878) 3, 4; vgl. a. Rolland, Compt. rend. (1877) 84, 1026. — [2]) Wied. Ann. (1885) 26, 9.

4. Thermosäulen aus zwei Legirungen.

Legirungen aus 10 Theilen Wismuth, 1 Theil Antimon und aus 806 Theilen Antimon, 696 Theilen Cadmium, 150 Theilen Wismuth verwendet E. Becquerel[1]) für Thermoelemente, deren EMK 6—8mal grösser als die der Wismuth-Antimon-Elemente ist, und fügt sie zu Säulen zusammen.

Marcus[2]) verbindet 18 mm breite, 180 mm lange und 2 mm dicke Streifen aus Neusilber mit 5% Kobalt, die an einem flachen Eisenstabe *a b* (siehe Fig. 32) an beiden Seiten durch Schrauben isolirt befestigt sind, durch 155 mm lange und 25 mm dicke Streifen aus einer Legirung von 12 Theilen Antimon mit 5 Theilen Zink, der noch 1 Theil Wismuth zugesetzt werden kann, zu einem dachartigen Gerüste. Der obere Theil des letzten negativen Streifens der einen Seite und das untere Ende des letzten positiven Bandes der anderen Seite sind durch einen Kupferdraht verbunden. Die unteren Enden der Elemente, die auf zwei Kautschukstreifen aufgeschraubt sind, werden in kaltes Wasser gestellt, die oberen, an der Eisenplatte befestigten, erhitzt. Bei einer Säule aus 20 Elementen war nach

[1]) Ann. Chim. Phys. (1866) [4] 8, 438. — [2]) Wien. Akad. Ber. (1865) [2] 51, 280.

J. Müller[1]) E = 1 D., Wi = 36 O. 130 Elemente liefern in der Minute etwa 25 cm³ Knallgas. Die Antimonlegirung ist sehr spröde. Die Berührungsstellen der beiden Metalle oxydiren sich leicht.

Aus einer Legirung, die zur Hälfte aus Antimon, zu einem Drittel aus Zink, zum Rest aus Cadmium

Fig. 32

und Silicium, unter Umstanden mit einem Zusatze von Kupfer und Zinn, besteht, stellt Giraud[2]) Elektroden her. Diese werden mit reinem Nickel oder verzinntem Eisen, oder Eisen, das mit Iridium, Platin oder Nickel überzogen ist, oder mit Ferroaluminium zu Elementen verbunden. Die Elemente werden zu Kränzen, diese zu einem cylindrischen Ofen vereinigt. Ein grosser Ofen zeigte E = 40 V., Wi = 10 O. und lieferte bei Anthracit-

[1]) Physik. 7 Aufl. (1868) 2, 474. — [2]) D. R. P. 67610; E. P. 11060/1891.

heizung für 1 Frc. 960 W.-St. 700 in 25 Ringen angeordnete Zellen gaben Hospitalier[1]) 30—40 A.

Mestern[2]) giesst in kleine fingerhutähnliche eiserne Gefässe eine Legirung aus Kupfer, Nickel u. dgl., bekleidet die eisernen Wände mit Asbest, füllt bis oben mit einer Legirung aus Antimon, Zink u. dgl. und vereinigt die mit den geschlossenen Enden nach innen zeigenden Fingerhüte zu einem Hohlcylinder, der von

Fig. 33.

innen geheizt wird. Die Eisenhülle des einen Elementes ist mit der Antimonhülle des anderen verbunden.

Aus positiver Legirung von 62·5% Antimon mit 36·5% Zink und negativem Neusilber stellt Noë[3]) Thermoelemente her. Die 27 mm langen und 7 mm dicken Antimon-Zink-Stäbchen (siehe Fig. 33) liegen im Kreise angeordnet auf einem Ringe aus Ebonit und sind mit kurzen Fortsätzen *h* versehen, die zur Wärme-

[1]) Tel. J. a. El. Rev. (1891) 28. 625. — [2]) E. P. 9259/1888. — [3]) Pogg. Ann. 143, 113; 146, 617.

zufuhr dienen und übergeschobene Hülsen aus Kupferblech, oder nach Christiani[1]) besser aus Platinblech haben. Damit die Wärme auf die Heizstifte gleichmässig vertheilt wird, stehen sie in Berührung mit einem centralen kreisförmigen Glimmerblatt *g*. Neusilberdrähte *n*, einzeln oder zu 6—8 in Bündeln vereinigt, verbinden je zwei Stäbchen *m*. Um deren äussere Enden zu kühlen,

Fig. 34.

ist an sie ein 10 cm langes, 4—5 cm breites, spiralförmiges, mit Russ überzogenes verticales Kupferblech angelöthet. Ausser der in Fig. 34 dargestellten Form hat man auch andere construirt, bei denen die mit ihren Heizstiften gegen einander gerichteten Elemente zwei parallele Horizontalreihen bilden. Die positive Legirung ist sehr brüchig und verhältnissmässig leicht schmelzbar.

---

[1]) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. (1878) 8, 579.

Eine ältere Säule aus 132 Elementen gab H. Kayser[1]) bei einem stündlichen Gasverbrauche von 160—400 Litern E = 2—8 V., Wi = 10·7—13·5, nach einiger Zeit 11·3 O.; von Waltenhofen[2]) 128 Elemente E = 2 D. Den maximalen Wirkungswerth berechnet Kollert[3]) zu 6%, während 0·2% gemessen wurden.

Aehnliche Gestalt besitzt die Abänderung von Rebižek[4]). Der Querschnitt der positiven Elektrode ist quadratisch. Als negatives Blech dient eine besondere Legirung. Die Heizstifte bestehen aus Kupfer. Eine aus 50 Elementen zusammengesetzte Säule verbraucht stündlich 0·54 m^3 Gas und giebt E = 4·3 V., Wi = 0·778 O.

Hauck[5]) sucht in seiner Abänderung die Beheizung besser auszunutzen, Zerstörung durch Ueberheizung zu vermeiden, und will bei einem einzelnen Elemente E auf 0·1 V. erhöht, Wi auf 0·02 O. heruntergedrückt haben.

---

[1]) Wied. Ann. (1885) 26, 9. — [2]) Dingl. (1871) 200, 10. — [3]) Wied. Beibl. 1898, 222; vgl. a. Elektr. Zeitschr. 1890, 333. — [4]) Zeitschr. Elektroch. 1884, 179; vgl. dazu H. Kayser, Wied. Ann. (1885) 26, 9. — [5]) Hck. 302.

5. Allgemeine Constructions-Einzelheiten.

Als Elektroden verwendet Bradley[1]) ein bei der Arbeitstemperatur nicht schmelzendes Metall und eines, das an der heissen Stelle flüssig, an der kalten aber fest ist. Webb[2]) verbindet zwei dünne, vielfach zusammengefaltete Bleche aus dem einen Metall durch einen dünnen Draht aus dem anderen. Um die Ueberleitung von Wärme möglichst klein zu machen, gebraucht Woodward[3]) als eine Elektrode Drahtgewebe. Cox[4]) schlitzt die Enden des einen Metalles und giesst das andere an. Die Kühlung erfolgt durch grossflächige Kupferbleche.

Zum Aufbau der Säule befestigen de Lisle Roberts und Mollison[5]) die durch Guss mit einander vereinigten Metalle so in der Wand eines cylindrischen Ofens, dass die einen Verbindungsstellen nach innen vorspringen. Bei der Construction von Betz[6]) ragen vom inneren und äusseren Rande eines aus dem schwerer schmelzbaren Metalle hergestellten vielspeichigen Rades Nasen in den Speichenzwischenraum hinein. Diese bieten dem zweiten Metalle Halt, das die Speichen nicht be-

---

[1]) A. P. 420764. — [2]) A. P. 449186. — [3]) A. P. 394090. — [4]) A. P. 434427 bis 434429, 434500. — [5]) E. P. 46/1889. — [6]) D. P. 48753.

rührt. Der innere und der äussere Radkranz werden neben den Speichen so durchschnitten, dass alle Elemente hinter einander geschaltet sind. Die so hergestellten Sterne werden mit isolirenden Zwischenlagen auf einander gesetzt und durch Klemmen verbunden. Der Heizcanal befindet sich innen. Walbrecht[1]) bettet die Elemente ringförmig in einen erhärtenden Kitt ein und vermehrt die Festigkeit durch Umgeben mit Eisen. Mehrere Ringe werden zu einem Ofen auf einånder gesetzt, der von aussen mit Wasser gekühlt wird.

Das Erhitzen der in Platten auf einander gelegten Elemente nimmt Dickerson[2]) an einem Rande vor. F. Grünwald[3]) führt in die mit Wärmeschutzmasse umgebene Säule ausserhalb erwärmte Bolzen ein. Um die Wärme gleichmässig zu vertheilen, verbindet Cox[4]) alle Centralcanäle durch Röhren zu einer endlosen Leitung, in der erhitzte Luft circulirt. Abwechselnd erwärmt Meyer[5]) die eine und die andere Löthstelle dadurch, dass er entweder die Elemente oder die Heizvorrichtungen dreht. Einen ähnlichen Gedanken hat schon einige Jahre früher R. Mewes[6]) ausgesprochen. Um die Zerstörung durch die Erwärmung hintanzuhalten, schliesst Edelkamp[7]) die beiden Metalle in feuerfeste flaschenähnliche Gefässe ein. Edison[8]) will die Temperaturdifferenz zwischen der heissen und der kalten Berührungsstelle beider Metalle dadurch möglichst gross machen, dass er zwei Scheiben aus verschiedenen Metallen, die sich drehen und von denen die eine erhitzt

---

[1]) D. P. 43367. — [2]) A. P. 472037. — [3]) D. P. 84183. — [4]) El. Rev. 1895, 26. — [5]) D. P. 83170. — [6]) Neuzeit 1892; Kraft u. Masse, Berlin 1894, II, 22. — [7]) A. P. 425568. — [8]) A. P. 434587.

ist, zur Berührung bringt. Wunderlich[1]) schliesst einen auf beiden Seiten mit weit berührenden Kupferhülsen bedeckten Kohlencylinder in eine feuerfeste Hülle ein und erhitzt das eine Ende zur Rothgluth.

Die **Kühlung** nimmt derselbe[2]) beim Aufbau grösserer Batterien durch besondere Kühlkammern, die zwischen den Heizkammern angeordnet werden, vor. Die in deren Mittelraume sich bildenden Wasserdämpfe werden mit Luft zusammen in je zwei seitlichen Kammern nach abwärts abgesogen, in einen Sammelraum geführt und unter den Roststäben abgeblasen. Bei Acheson[3]) sind die erwärmte und die abgekühlte Stelle durch eine leitende Flüssigkeit oder ein erhitztes Gas verbunden. Die Flüssigkeit wird an der einen Stelle eines ringförmigen Raumes, der zwischen einem isolirten runden Stabe und einer gleichfalls isolirten, ihn concentrisch umgebenden Röhre gebildet ist, zu-, an einer anderen Stelle abgeführt. Die Röhre wird von aussen geheizt. Der durch Draht damit verbundene Stab kann sich höchstens bis zum Siedepunkt der Flüssigkeit erwärmen. E = 2·25 V.

Die secundären Windungen eines **Transformators** will Acheson[4]) durch Ansätze zu einer Heizflamme führen und dadurch einen Theil der Wärme in Elektricität umsetzen.

Eine **secundäre Thermosäule** ist weiter unten bei den Akkumulatoren beschrieben.

---

[1]) D. P. 85859. — [2]) D. P. 85329. — [3]) A. P. 375242 u. 375243. — [4]) D. P. 54508.

6. Thermo-elektrochemische Elemente.

Da die Ströme, die an den Berührungsstellen von Metallen mit Elektrolyten beim Erwärmen auftreten, bisher nur ein wissenschaftliches Interesse bieten, sei hier verwiesen auf die Vorschläge Powell's [1]), Bagard's [2]), Case's [3]), Skinner's [4]) und Riatti's [5]), die ein dereinstiges praktisch brauchbares Resultat wenigstens schon ahnen lassen.

[1]) El. Rev. 20, 2. — [2]) Compt. rend. (1891) 113, 849. — [3]) Proc. Roy. Soc. London (1886) 40, 345. — [4]) Proc. Phys. Soc. London (1895) 13, 477. — [5]) A. P. 470260; E. P. 8823, 1891.

II. Secundär-Elemente oder Akkumulatoren.

Die Entstehung eines Secundärstromes bei Platin- und Silberdrähten, die zur galvanischen Zersetzung von Salzwasser gedient hatten, beobachtete zuerst Gautherot 1801. Erman machte darauf aufmerksam, dass der Draht positiv sei, der mit dem positiven Pol der Batterie verbunden gewesen war. Ritter[1]) machte ähnliche Beobachtungen wie Gautherot an Golddrähten und fand bei den Versuchen, die ihn zur Construction seiner »Ladungssäulen« (siehe S. 168) führten, dass Metalldrähte, die öfter in einem Wasserzersetzungsapparate als Elektroden benutzt worden waren, geeigneter zur Hervorbringung eines Polarisationsstromes waren, als solche, die nur einmal gebraucht wurden. Poggendorff[2]) bestätigte diese Resultate. Sinsteden[3]) fand, dass von zwei Bleiplatten, die als Elektroden bei der Zersetzung verdünnter Schwefelsäure benutzt wurden, die eine (positive) sich bald durch einen dichten Ueberzug von Bleisuperoxyd bräunte, während die andere (negative) schwarzgrau durch reducirtes Blei wurde. Unterbrach er jetzt den primären Strom, so erhielt er einen ziemlich starken entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom, der je

[1]) Voigt's Mag. f. d. neuest. Z. d. Naturk. (1803) 6, 104. — [2]) Pogg. Ann. (1848) 75, 341. — [3]) Pogg. Ann. (1854) 92, 1.

nach der Grösse des Schliessungswiderstandes kürzere oder längere Zeit andauerte. Dass Superoxyde, besonders die vom Blei und Mangan, gegen die Metalle selbst sich stark elektronegativ verhalten, hatte schon vorher Gmelin [1]) beobachtet.

Diese Untersuchungen blieben lange, selbst in der wissenschaftlichen Welt unbeachtet. Ein eingehenderes Studium widmete den Secundär-Elementen erst wieder Gaston Planté [2]), ohne Kenntniss der Arbeiten Sinsteden's, aber veranlasst durch einen Vorschlag Jacobi's, die Secundärströme praktisch nutzbar zu machen. Er bildete ein Element aus zwei Bleiplatten, die unter Zwischenfügung eines Tuches zu einer Spirale aufgerollt und in 10%ige Schwefelsäure gestellt wurden. Aber auch diese Anläufe zur Herstellung eines praktisch verwendbaren Akkumulators verrannen im Staube der Bibliotheken. Die gewaltige Umwälzung in der Elektrotechnik durch Einführung des Siemens'schen Dynamoprincips verschaffte auch dem Akkumulator erst eine grössere Beachtung. Planté selbst veröffentlichte 1879 eine eingehendere Monographie über die Vorgänge im Akkumulator und seine Behandlung. [3])

Trotz mancher Verbesserung hafteten dem Planté'schen Akkumulator, den wir weiter unten (siehe S. 203) beschreiben werden, noch viele Unvollkommenheiten an. Das Formiren blieb langwierig und deshalb kostspielig. Die Capacität war im Verhältnisse zu dem grossen Gewichte eine unbefriedigende. Die Platten krümmten sich, weil beim Laden der Strom nur einseitig auf sie

---

[1]) Pogg. Ann. (1838) 44, 11. — [2]) Compt. rend. (1859) 49, 402; (1860) 50, 640; (1869) 66, 1255. — [3]) Recherches sur l'Électricité, Paris 1879.

wirkte. Das schwammige Blei fand keine genügende Unterstützung. Das Bleisuperoxyd wurde zwar durch Flanellumwicklungen vor gänzlichem Abfalle von den Platten, aber nicht vor dem Losblättern bewahrt, so dass der Contact zwischen der Masse und der Platte schlecht, der innere Widerstand des Elementes also gross wurde. Eine kürzere Formirungszeit hatte schon 1878 R. L. Metzger[1]) dadurch zu erreichen gesucht, dass er Bleioxyd, mit Schwefelsäure angemacht, in Bleibehälter einfüllte. Bekannt wurde die Anwendung solcher activen Masse erst einige Jahre später durch Faure.

Die Akkumulatoren von Planté und von Faure sind die Vorbilder für die meisten anderen Constructionen. Diese kann man demnach eintheilen in:

A. Akkumulatoren, deren Elektroden vor der Formation aus metallischem Blei bestehen.

B. Akkumulatoren, deren Elektroden schon vor der Formation aus Bleiverbindungen, entweder mit oder ohne Träger bestehen.

C. Akkumulatoren mit Bleiplatten und anderen als Bleiverbindungen als Füllmasse.

D. Akkumulatoren, bei denen Blei, beziehungsweise -Superoxyd auf anderen als Bleiplatten niedergeschlagen wird.

E. Akkumulatoren mit negativen Elektroden aus anderem Materiale wie Blei.

F. Akkumulatoren mit zwei anderen wie Bleielektroden.

[1]) El. Anz. 1892, 651.

A. Akkumulatoren mit metallischen Bleiplatten vor der Formation.

Planté[1]) rollt zwei über einander liegende, durch zwei oder drei Kautschukbänder von 1 cm Breite und 0·5 cm Dicke von einander isolirte, 60 cm lange, 20 cm breite und 1 mm dicke Bleiplatten über einen Holzcylinder, der nachher entfernt wird, zu einer Spirale auf (siehe Fig. 35), fixirt deren Windungen dadurch, dass er oben und unten je zwei erwärmte Guttaperchastäbe kreuzweise darüber drückt, und stellt die Spirale in 10%ige (9 Grad Bé., specifisches Gewicht 1·067) Schwefelsäure. Zur Ladung sind zwei Bunsen- oder drei Daniell-Elemente völlig ausreichend; ein stärkerer Ladestrom beeinträchtigt die Dauerhaftigkeit. Bei dieser Formirung wird die Richtung des Stromes, zuerst etwa alle Viertelstunden, später immer weniger häufig gewechselt. Vor jedem Wechsel wird entladen. Dadurch werden die Platten aufgelockert und der Oxydation, beziehungsweise Reduction zugänglicher gemacht. Nach vollendeter Formirung lässt man den Ladestrom nur noch in einem Sinne durch das Element gehen. E bei Anfang der Entladung = 1·4—1·5 Bunsen, geht dann

---

[1]) Compt. rend. (1872) 74, 592.

schnell auf 1·17 Bunsen herab, hält sich aber auf diesem Werthe lange. Wi = 0·03 O. Der Nutzeffect soll 90% sein.

Horizontale, durch Porzellanscheiben von einander getrennte Platten aus Bleilegirungen bauen Shippey Brs.[1]) in ihren »Standard-Akkumulator« ein.

Leicht oxydirbar sollen die Platten von G. E. Heyl[2]) sein, die aus Chromblei oder Wolframblei bestehen.

Fig. 35.

Diese Legirungen werden hergestellt, indem abwechselnde Schichten von einem durch Theer verkitteten Gemenge eines Chromats oder Wolframats mit Kohle und von Blei auf Weissgluth erhitzt werden. Statt dieser Legirungen wendet die Société Suisse pour la Construction d'Accumulateurs Électriques[3]) Blei-, Chrom- oder Blei-Wolframverbindungen an.

Ungemein poröse Platten will J. Hart Robertson[4]) (Standard Storage Co.) durch Mischen von halb-

---

[1]) El. Eng. London 6, 3. — [2]) D. P. 49209/1889. — [3]) D. P. 65682. — [4]) El. World 1895; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 561.

geschmolzenem Blei mit gepulvertem Bimsstein herstellen. Die Zellen sollen bei gleicher Capacität nur ein Drittel so schwer sein wie die sonst gebräuchlichen. Mit dieser Behauptung stimmen die angegebenen Zahlen aber nicht überein. Die Haltbarkeit der positiven Platten dürfte zu wünschen übrig lassen.

Garassino schlägt durchlochte Bleiplatten vor; Elwell und Parker[1]) wickeln diese spiralförmig auf. Spiralen wendet auch Bréguet[2]) an. Crompton, Fitz-Gerald, Biggs und Beaumont[3]) perforiren oder punktiren dünne Bleiplatten durch feine Nadelstiche.

Kabath macht Einschnitte in die Platten und biegt das frei gemachte Blei zu Ringen auf. Petschel[4]) schichtet kleinere und grössere Bleiplatten, die mit **V**-förmigen Vertiefungen versehen sind, in **U**-förmigen Rahmen auf und trennt die Elektroden durch nichtleitende, durchlöcherte Wände.

Die hiedurch angestrebte Vergrösserung der **Elektrodenoberfläche**, die zur Erzielung einer grösseren Capacität wichtig ist, will G. Reynier durch Faltung der Platten erreichen. Tabor[5]) versieht die Platten mit Wellen und quer dazu mit Furchen.

L. Epstein[6]) besetzt die Platte mit parallelen, 1 mm starken und $3^1/_2$—4 mm langen Rippen, die bei der Formirung fast ganz zuwachsen. Vor der Formation werden sie mit kochender, $1^0/_0$iger Salpetersäure so lange behandelt, bis sie mattgrau aussehen. Das Superoxyd haftet gut auf diesen Platten, weniger wohl das schwammige Blei. Die dünnen Rippen verbürgen keine

[1]) Centralbl. El. 1888, 641. — [2]) Elektr. Zeitschr. (1883) 4, 200. — [3]) D. P. 22816/1882. — [4]) E. P. 19967/1893. — [5]) Lum. él. (1891) 44, 480. — [6]) Z. 68.

allzu grosse Haltbarkeit. Gegen starke Entladungen sollen die Platten sich unempfindlich gezeigt haben.

Tamine stellt die positiven Elektroden aus je einem Paare Bleiblättchen, die negativen aus einem dünnen, 1 mm dicken Bleiblatt her. Méritens füllt die Hohlräume zwischen U-förmig gebogenen, 2 mm starken Bleiplatten durch Bleibleche aus. Blätter oder Streifen aus leitendem Material überdecken bei Harris[1]) am Rande solche aus nichtleitendem, aufsaugendem Materiale und sind an den Rändern zusammengefasst. Tommasi[2]) ordnet Bleilamellen von 15 mm Breite und 0·3 mm Dicke dicht neben einander vertical in quadratischen Rahmen von 30 cm Seitenlänge an, die aus viereckigen, fingerdicken Bleistäben gebildet sind. Oder[3]) er versieht 2 mm dicke Bleiplatten in Abständen von je 5 mm mit 35 mm breiten Plättchen, die jalousieartig unter einem Winkel von 30—40 Grad vorspringen, und füllt den Raum zwischen letzteren mit einer $^1/_{12}$ mm dicken Schicht Bleifolie oder schwammigen, elektrolytisch abgeschiedenen Bleies. Um die Platten porös zu machen, werden sie auch aus einer Blei-Zinn-Legirung hergestellt, aus der dann das Zinn vor dem Gebrauche galvanisch ausgeschieden wird.

Aus einem schräg zur Längsrichtung gewellten Bleistreifen, der durch Hin- und Herbiegen so quer gefaltet ist, dass sich die Wellen in jeder Falte kreuzen, bildet J. A. Timmis[4]) die Elektrode. Carpentier löthet für die positiven Platten 15 mm breite und 0·5 mm dicke, für die negativen 10 mm breite und

1) A. P. 489186. — 2) Elektr. Zeitschr. (1883) 4, 200. — 3) Centralbl. f. Elektr. 1882, 596. — 4) D. R. P. 85827.

0·25 mm dicke Bleistreifen an den Enden zusammen und trennt die Platten durch poröse Scheidewände. Auch Drake und Gorham[1]) verlöthen eine Reihe von Bleistreifen an ihren Enden mit zwei Bleistangen zu einer Platte.

Palmer[2]) ordnet senkrecht zur Plattenebene durchlochte und mit Vorsprüngen versehene Plättchen an, die durch senkrecht hindurchgehende Bolzen festgehalten werden. Smith[3]) bringt in Bleirahmen dünne Streifen an. Diese werden durch Asbest getrennt, der den Elektrolyt ansaugen soll, was nach den Untersuchungen Aron's unwahrscheinlich ist. Auch Dujardin[4]) erfüllt den Rahmen mit dünnen Streifen. Die Capacität eines Akkumulators von 220 A.-St. beträgt für 1 kg Plattengewicht 9·9 A.-St., für 1 kg Gesammtgewicht 5·38 A.-St. (Tudor 4·32), der normale Lade- und Entladestrom für 1 kg Plattengewicht 0·97 A., der maximale Entladestrom 4·2 A.[5]) Bernados löthet auf massiven Platten eine grosse Zahl abwechselnd gerader und gewellter Bleistreifen auf. Ebenso verfährt Irving (The Franklin Co.).[6]) Die active Masse wird auf den Platten selbst gebildet. Ein Akkumulator mit 9 Platten hat beinahe 3 m² Plattenoberfläche, eine Capacität von 150 A.-St. und liefert 1 A.-St. pro 0·12—0·13 kg Bruttogewicht. Die durch Standisolatoren getrennten Platten bildet Morse[7]) aus schmalen, eng im Zickzack zusammengefalteten Bleistreifen, die durch eingepresste Rinnen carrirt sind und durch ein Bleiband zusammen-

---

[1]) E. P. 12650/1894. — [2]) A. P. 462449. — [3]) E. P. 7848/1886. — [4]) F. P. 174761/1886. — [5]) Electrician London (1892) 28, 423. — [6]) El. Eng. N.-Y. (1893) 16, 250. — [7]) A. P. 502824.

gehalten werden. Morrison[1]) zieht die Bänder schlangenförmig auf einen Rahmen auf oder[2]) vereinigt sie zu Büscheln. Jones[3]) giesst an die Grundplatte feine metallische Streifen von linsenförmigem Profile an. Die Reihen beider Elektroden greifen in einander. Aus 0·1 mm dickem Bleiblech schneidet de Kabath[4]) 1 cm breite und abwechselnd 36 und 56 cm lange Streifen, wellt letztere so lange, bis sie auch nur noch 36 cm Länge haben, und löthet 160—190 Stück dieser geraden und gewellten Streifen in abwechselnder Lage an die schmalen Längsstreifen einer Bleischeide an, deren Breitseiten vielfach durchlocht sind. Diese Scheide kann auch[5]) aus durchlöchertem Carton, Kautschuk, Pergament oder einem anderen säurebeständigen Stoffe gebildet werden. Eine Bleischeide mit Streifen wiegt 1 kg.

Ein krausenförmig geriffeltes oder mit irgend einer anderen unebenen Oberfläche versehenes Bleiband wickelt Moskowitz[6]) zu einer Spirale auf, deren inneres Ende an einen Bleiring, deren äusseres an einen umgebenden Rahmen angelöthet wird. Die kreisförmigen Platten werden, durch siebartig durchlöchertes Celluloidwellblech getrennt, auf eine gemeinschaftliche Ebonitachse geschoben. Das Verfahren ist eine Combination bekannter. Colgate[7]) füllt den Bleirahmen mit Litzen, die aus Bleistreifen oder Bleibändern gewoben sind. Webschützenförmig aufgewickelte Metallbänder vereinigt Blot[8]) in einem Rahmen aus antimonhaltigem Blei. Um Träger aus Hartblei werden Bänder aus reinem, formirtem Blei

---

[1]) A. P. 522479/1894. — [2]) A. P. 512514/1894. — [3]) D. P. 32987/1884. — [4]) D. P. 21689/1882. — [5]) D. P. 22690/1882. — [6]) A. P. 537989/1895. — [7]) A. P. 479753; E. P. 13562/1892. — [8]) D. P. 82238.

gewickelt, und zwar so, dass geriffelte mit geriffelten und gewellten abwechseln. Diese Gestaltung ermöglicht das leichte Eindringen und den ungehinderten Durchgang des Elektrolyten. Die Träger werden am Rahmen fest gelöthet. Walter[1]) bildet Platten aus zusammengerolltem gewellten Bleiband oder setzt so hergestellte Scheiben in die Löcher einer starken Platte ein. Auch Mc. Donald[2]) fertigt Gitter aus Bleiband.

Bailly[3]) schneidet die Bleiplatten fransen- oder zinkenartig ein und webt oder flicht Bleistreifen ein, die durch Zusammenlegen von Spänen hergestellt sind. Gläsener bildet Spiralen aus 30 m langen, 1 cm breiten und 0·4 mm dicken Bleistreifen, die auf beiden Seiten mit körnigen Buckeln versehen sind. Die Spiralen werden getrennt durch gefirnisste Holzkreuze, über einander gelegt und mit ihren Enden abwechselnd an zwei verticale Bleistangen angeschlossen. Ein aus 11 Spiralen bestehender Akkumulator wiegt 12 kg und hat 660 cm^2 Bleioberfläche. Elieson[4]) schiebt die mit Asbestzwischenlage versehenen Spiralen in die Felder eines Gitters ein und wählt die Breite des Bleistreifens so, dass die Spiralen beiderseits etwas über die Gitterstäbe hervorragen. Ein Vortheil dieser Construction besteht ausser der grossen Oberflächenwirkung darin, dass die einzelnen Spiralen leicht ausgewechselt werden können. Aehnlich verfährt Hall[5]). Auch Morrison[6]) befestigt in den Platten Spiralen aus Bleistreifen. Letztere können auch in Bündelform als Platten verwendet werden.

---

[1]) A. P. 453950. — [2]) A. P. 460235. — [3]) D. P. 88903. — [4]) D. P. 85194. — [5]) E. P. 2487/1894. — [6]) E. P. 14044 1892.

Arnould und Tamine wickeln einen Bleidraht um einen Glasstab zu einer sehr engen Spirale auf, umgeben diese mit Pergamentpapier, wickeln darum wieder eine ähnliche Spirale u. s. f., oder sie spannen Bleidrähte möglichst nahe aneinander auf. Auch Urquhart und Small[1]) gebrauchen als Elektroden Bleidrahtspiralen. J. und L. Legay[2]) wickeln schraubenartig gewundene Bleidrähte zu Kabeln und ordnen diese so an, dass die Windungen je zweier benachbarter Kabel nach entgegengesetzten Seiten laufen, so dass die Platte sich nicht werfen kann. Unten werden die Kabel durch einen beiderseits nach unten umgebogenen Bleistab gehalten. Oben sind rechtwinklig gebogene Träger befestigt. Reynier und Simmen pressen Platten aus Bleifasern, die erhalten werden, indem man geschmolzenes Blei durch den durchlöcherten Boden eines erwärmten Gefässes und dann in kaltes Wasser fliessen lässt. Sehr poröse Platten erzielen Crompton & Howell dadurch, dass sie geschmolzenes, gerade auf dem Krystallisationspunkt stehendes Blei in Blöcke ausgiessen. Diese bestehen dann aus Bleikrystallen, die durch Zwischenräume getrennt sind, und werden in Platten zerschnitten.

Fein zerstäubtes Blei, das in einer geschlossenen Kammer gewonnen wird, verwendet Coleman[3]) für die Platten.

D. Tommasi und Ch. Theryc[4]) bilden die Platten aus einer Reihe durchlochter, mit dem activen Materiale gefüllter Röhren, in derem Inneren sich eine an der verbindenden Metallplatte befestigte Zuleitungsstange

---

[1]) Lum. él. (1892) 48, 27. — [2]) D. P. 60841/1891. — [3]) A. P. 495107. — [4]) D. P. 56413/1890.

befindet und die unten durch Kautschukdeckel verschlossen sind. Die Platten werden durch poröse Scheidewände getrennt. Ihre Haltbarkeit erscheint zweifelhaft. Woodward[1]) nimmt durchlöcherte Röhren aus Vulkanfiber und steckt in sie spiralige oder gewellte Kerne aus Blei, an denen viele Drähte oder anders gestaltete Bleistücke befestigt sind. Auch Rowley[2]) schlägt nichtleitende poröse Röhren zur Aufnahme der Leiter vor.

Eine grosse Oberfläche will de Changy durch Anwendung kleiner Bleistücke erhalten, mit denen er eine poröse Zelle und einen diese umgebenden Bleikasten füllt. Ebenso verwendet Jarriant feines Bleischrot. Schönemann[3]) hängt in einen als negative Elektrode dienenden Bleikasten mit doppelter Wandung, von denen die innere schräg durchlöchert ist, einen zweiten Kasten mit ebenfalls durchlöcherter Wandung ein und füllt beide mit fein vertheiltem Blei.

Pitkin[4]) bildet den Kasten aus Holzbrettern, die durch schräg von oben nach unten gehende Löcher durchbrochen sind. Er wird gefüllt mit Bleiabfällen oder anderem fein vertheilten Blei. Die Stromzuleitung erfolgt durch einen dicken Bleistab, von dem nach allen Seiten verzweigte feinere Streifen abgehen. Die Breitseiten des Kastens werden zuweilen jalousieartig ausgebildet. Die Seitenwände können auch aus Filzplatten bestehen, die auf einem viereckigen Bleirahmen befestigt sind. Bei einer späteren Construction hat Pitkin[5]) die Kästen weggelassen und die Bleiabfälle durch Flanschen und Rippen an den Bleiplatten festgehalten. Auch bei den Akkumu-

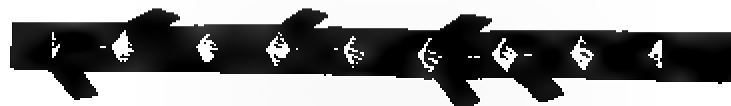
[1]) A. P. 484284; Elektr. Zeitschr. 1890, 562. — [2]) A. P. 495638. — [3]) D. P. 34103. — [4]) D. P. 22198/1882. — [5]) E. P. 7596/1886.

latoren der Société anonyme pour le travail électr. des métaux wird das poröse Blei zwischen rost- oder gitterförmige Träger gebracht.

Fig. 36.

Volkmar[1]) verwendet ein Gitter (siehe Fig. 36 und 37) mit runden, ovalen, rechteckigen, quadratischen

Fig 37.



oder sonstwie geformten Oeffnungen, die sich von aussen nach innen verengen, und schmiert in diese chemisch reines Bleipulver (auch wohl Späne, feines Schrot oder

[1]) D. P. 19926/1881.

sonstige Bleiabfälle) ein, das mit verdünnter Schwefelsäure angerührt ist. Die Rippen haben viereckigen Querschnitt. Löthet man zwei solcher Gitter an ihren Rahmenleisten zusammen, so braucht man die Füllmasse einfach in den dadurch entstehenden Kasten zu bringen. Die Zellen können aus welligem Bleiblech mit irgend einem Profil hergestellt werden.

Mit langen Zinken versehene Platten lässt Irving[1]) in einander greifen. Um Berührungen der Zinken zu vermeiden, kann man sie in durchlochten Isolirplatten lagern.

Damit das Losbröckeln der activen Masse von den positiven Platten gehindert wird, bestehen diese in dem Sammler »Ercole« vòn Quaglia[2]) aus sehr dünnem Blech, das von Bleipulver umgeben ist. Dieses wird bei kleinen Zellen zwischen biegsame Diaphragmen von geringem Widerstande, bei grossen Zellen zwischen durchlochte Wände aus Bleiantimonlegirung oder einem anderen Metall gebracht.

Das Eindringen des Elektrolyten in die Platten soll nach Ludlow durch Ausübung eines starken Druckes auf die Flüssigkeit erleichtert werden.

Zur **Beschleunigung der Formirung** will Planté[3]) vor oder bei der Ladung die Platten erwärmen, ebenso Brush beim Laden. Untersuchungen von Beetz und Beobachtungen Anderer ergeben aber, dass die Polarisation dadurch gestört wird. Dagegen kann die Dauer der Formirung sehr abgekürzt werden, wenn man die

---

[1]) A. P. 496658. — [2]) Elektr. Zeitschr. (1892) 13, 293. — [3]) Compt. rend. (1882) 95, 418.

Platten vor dem Einbauen in die Zelle in Salpetersäure (1:2) taucht. So hat zuerst Planté und nach ihm Woodward gearbeitet. Nach der Formirung bröckelt aber das Superoxyd von derartig behandelten Platten leicht ab. Ausserdem erfolgt der Angriff durch die Salpetersäure ungleichmässig. Bessere Resultate erzielt man nach dem Vorschlage L. Epstein's [1] (vgl. S. 205) durch mehrtägiges Kochen der Platten in 1%iger Salpetersäure. Nach dem Trocknen unter Luftzutritt wird der Rest der Salpetersäure aus den Platten dadurch entfernt, dass man sie in verdünnte Schwefelsäure, die etwas Kupfersulfat enthält, als Kathoden einsetzt. Lucas [2]) will dasselbe durch Behandeln mit Ammoniak und Erhitzen auf über 200° erreichen. Die so erhaltenen Schwammplatten werden auf gewöhnliche Weise oder in der mit Weinsäure versetzten Lösung eines Sulfats elektrolytisch peroxydirt.

Garasino [3]) bringt spiralförmige, aus Bleistreifen gebildete Seile, die in Bleirahmen eingegossen sind, 12 Stunden in Salpetersäure, dann in Kalilauge und zuletzt in reines Wasser. Nachdem in heisser Kalilauge elektrolytisch schwammiges Blei gebildet ist, werden sie ausgepresst.

Oder er bringt die Platten in ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure. In dasselbe Gemisch legen Elwell & Parker [4]) zuerst ihre Spiralen (siehe S. 205) 24 Stunden lang. Die eigentliche Formirung geschieht aber nach dem Abwaschen der Spiralen in verdünnter Schwefelsäure, und zwar 6 Stunden lang mit

[1]) A. P. 425999; E. P. 350/1890. — [2]) D. P. 69483. — [3]) E. P. 12665/1892. — [4]) Centralbl. Elektr. 1883, 641.

12 A. Dann werden sie 3 Stunden entladen, darauf wieder entgegengesetzt geladen und sind nun gebrauchsfertig. Wenig werthvolle Untersuchungen dieser Zellen lieferte Preece[1]. Natriumnitrat fügt Dujardin der Schwefelsäure zu, Bleinitrat Hering, Salpetersäure-Aethylester eine Chicagoer Firma. Nach Swinburne[2] beschleunigt die Anwendung eines Gemisches aus verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure die Formirung am meisten. Darnach wird die Essigsäure weggedampft. Aehnlich verfährt Boettcher, während Hering in Bleiacetatlösung formirt und Swan Bleiweiss auf den Platten erzeugt (siehe später). Montaud formirt die Platten in Kaliumplumbatlösung und will pro Quadratmeter eine Capacität von 20 A.-St. schon nach $^1/_4$ Stunde erreichen. Ebenso arbeitet Duncan. Es wird auch empfohlen,[3] durch Kochen der Bleiplatten in einer Lösung von Bleiglätte in Kali- oder Natronlauge eine dicke lockere Schicht von Bleischwamm auf ihnen zu erzeugen, diese dann stark zusammen zu pressen und zu formiren. H. Zerener[4] will durch Elektrolyse bleihaltiger alkalischer Lösungen Platten formiren und unbrauchbar gewordene, ursprünglich irgendwie formirte Anoden wieder herstellen.

Dreimal schneller als in Schwefelsäure geht die Oxydation des Bleies nach P. Schoop[5] in Kalkwasser vor sich. Nach einwöchiger derartiger Behandlung wurden bei siebenmaligem Stromwechsel nach dem Laden in gewöhnlicher Säure 45 A.-St., nach der dritten Ladung 60 A.-St. Capacität erhalten. Vielleicht am

---

[1]) El. Rev. 16, 487. — [2]) Elektr. Zeitschr. 1887, 34. — [3]) El. Rev. (1891) 29, 677. — [4]) D. P. 61055/1891. — [5]) Sch. I, 101.

sichersten lässt sich nach demselben Autor [1]) eine tiefgehende Auflockerung von Bleioberflächen erzielen, wenn man eine mittlere Anoden- und zwei leitend mit einander verbundene seitliche Kathodenplatten in einem 25 Grad warmen Bade, das auf 95 Th. Wasser 5 Th. Natriumbisulfat und 0·7 Th. Kaliumchlorat enthält, mit einer Stromdichte von etwa $^1/_3$ A. pro Quadratdecimeter 72 Stunden lang behandelt. Ist die positive Elektrode etwa 2 mm tief angegriffen, so wird sie herausgenommen, als Kathode mit zwei gewöhnlichen Bleiblechen zusammen in $5^0/_0$ige Schwefelsäure gestellt und mit 1 A. so lange reducirt, bis die Oberfläche gleichmässig grau erscheint und sich freier Wasserstoff entwickelt. Dann wird die Elektrode durch Waschen mit destillirtem Wasser von den letzten Spuren Salzsäure befreit, getrocknet und durch Erhitzen unter Luftzutritt bis nahe an den Schmelzpunkt des Bleies mit einem fest haftenden gleichmässigen Bleioxyd-Ueberzuge versehen. Die Ueberführung solcher Platten in positive erfolgt wie gewöhnlich in $20^0/_0$iger Schwefelsäure; die negativen können durch Reduction der positiven erhalten werden.

Ein energischer Angriff erfolgt auch, wenn man als Elektrolyten Ammonsulfat und Flusssäure nimmt. Die Auflockerung kann auch in stark verdünnter Natronlauge vorgenommen werden mit einem Wechselstrom, der in der Minute etwa 60 Schwingungen macht.

Statt in 9 Monaten, wie nach dem ursprünglichen Planté-Verfahren, will Luckow [2]) die Formation bei

---

[1]) Sch. I, 106; E. P. 7513/1890. — [2]) D. P. 84423/1894.

mässiger Stromdichte schon in 5 Tagen erreichen, wenn als Elektrolyt 1—3%ige neutrale, schwach saure oder schwach alkalische Lösungen genommen werden. Diese Lösungen können sein: 1. solche von Salzen der Leichtmetalle (Metalle, deren Oxyde schwerer sind als die Elemente) und des Ammoniums, aus denen am positiven Pol keine Zersetzungsproducte abgeschieden werden, welche die Superoxydbildung stören oder verhindern (einige organische Salze, die Sulfide, Sulfite und Nitrite); 2. solche von ähnlichen Doppelsalzen oder Salzgemischen; 3. solche von ähnlichen Salzen der Schwermetalle (Metalle, deren Oxyde leichter sind als die Elemente), ihrer Doppelsalze oder Salzgemische unter einander oder mit den Leichtmetallen und dem Ammonium, deren Metalle ausserdem am negativen Pol überhaupt nicht oder wenigstens nicht bei Zusatz von etwas freier Säure abgeschieden werden. Hauptsächlich kommen Lösungen von Sulfaten (z. B. Glaubersalz und Bittersalz), Boraten, Phosphaten und schwach alkalisch gemachten Chloriden (z. B. Kochsalz) in Betracht. Sie sind billig und werden nur äusserst langsam aufgebraucht. Die Superoxydschicht haftet sehr fest am Bleikern der Platte und kann drei- bis fünfmal so viel Strom aufnehmen wie die nach anderen Verfahren hergestellte.

Als Anoden und Kathoden einzeln einer Platinplatte gegenüber formirt Rankine Kenedy[1]) die Bleiplatten.

Poröse Platten erhält Carlin[2]) dadurch, dass er sie aus einer Legirung von Blei mit 45—55% Kupfer

[1]) Lum. él. 1890, 558. — [2]) F. P. 182051.

und 5—6% Schwefel herstellt und dann das Kupfer auslaugt. Crompton, Fitz-Gerald, Biggs und Beaumont[1]) (vgl. a. S. 205) giessen Platten aus Blei unter Zusatz von Zink, Antimon oder Wismuth und lösen die fremden Metalle dann durch den Strom heraus oder überziehen eine Platte galvanisch mit Blei und Kupfer und entfernen letzteres. Monnier behandelt die aus einer Blei-Zink-Legirung hergestellten Platten mit Sodalösung und verdünnter Schwefelsäure und macht sie dadurch porös. Ein Akkumulator vom Bruttogewichte 29 kg, dessen Platten 19 kg wiegen, soll eine Capacität von 144 A.-St. und einen Entladestrom von 23 A. besitzen. Michel[2]) granulirt eine Legirung aus 96% Blei und 4% Zink in Schwefelsäure, wäscht das Zinksulfat aus und formt aus dem Bleischwamm kleine Briquetts oder presst ihn unter 50 Atm. Druck in die Oeffnungen von Platten. Woodward[3]) giesst Platten aus Blei unter Zusatz von Seesalz oder Zucker (?) und wäscht die letzteren Substanzen dann aus. Zur Herstellung poröser Platten, die gleichzeitig ein schnelles und vollständiges Durchformiren gestatten, presst Bandsept[4]) pulverförmiges Blei unter gleichzeitiger Zuführung von Wasserstoff, beziehungsweise Sauerstoff unter sehr hohem Drucke zusammen. Watt verwendet dazu Bleistaub, den er erhält, indem er geschmolzenes Blei durch einen Strahl Dampf oder überhitzter Luft fein zerstäubt. Nach einem ähnlichen Verfahren saugt oder presst die Electriciteits-Maatschappij de Khotinsky[5]) geschmolzenes Blei durch gespannten Dampf

---

[1]) D. P. 22816/1882. — [2]) A. P. 489315. — [3]) Lum. él. 1890, 558. — [4]) Jahr. Elektr. 1890, 28. — [5]) D. P. 70348.

oder gepresste Gase durch eine Düse und zerstäubt es beim Austritt. Das Metall oder das Gas oder beides wird dabei erhitzt. Liebenow[1]) hat gefunden, dass mit Bleistaub gefüllte Platten eine geringere Capacität als solche mit einem Gemenge von Bleistaub und Mennige oder Glätte besitzen. Am besten sind die nur mit einer Mischung von Mennige und Glätte bedeckten Platten.

Mit elektrolytisch gewonnenem, schwammförmigem Blei bedeckt Pfeifer massive Platten. Aehnlich verfährt Nézeraux (siehe später), während Kabath und auch Sellon und Volckmar als Grundplatten durchlöcherte nehmen. Edison[2]) will (1882) das elektrolytisch erhaltene schwammförmige Blei mit Kalkpulver mischen oder dadurch eine grosse Oberfläche erzielen, dass er aus feinen Bleifäden Matten flicht. Keith[3]) schlägt auf den positiven Platten krystallinisches, auf den negativen schwammförmiges Blei nieder und hält letzteres durch Säckchen fest. Der Elektrolyt ist eine neutrale oder alkalische Lösung eines Nitrats oder Acetats.

Nach Sutton geht die Superoxydbildung schneller und gleichmässiger vor sich, wenn man als Anoden amalgamirte Bleiplatten anwendet; die Localwirkung verschwindet völlig. Auch Nézeraux[4]) bedeckt, um die positiven Träger gerade vor zu schneller Peroxydation zu schützen, die beiderseits geriffelten oder quadratisch getheilten Bleiplatten mit schwammförmigem Amalgam. Er formirt mit 1—2 A. pro Kilogramm Plattengewicht

---

[1]) Elektr. Zeitschr. (1893) 14, 685. — [2]) Lum. él. 1890, 425. — [3]) Centralbl. Elektr. 1883, 240. — [4]) Bull. intern. de l'él. 1891, 45.

und will eine Capacität von 18—20.000 Kg.-Metern pro Kilogramm Plattengewicht erreichen. Auch als Kathode nimmt er [1]) eine amalgamirte Bleiplatte, aus der das Quecksilber dann wieder möglichst entfernt ist. Dagegen nimmt Kalischer [2]) als Kathode eine dauernd amalgamirte Bleiplatte. Dadurch soll die krystallinische Abscheidung des Bleies, die Kurzschluss veranlassen kann, vermieden werden. Durch Zufügen eines Quecksilbersalzes zum Elektrolyten wird die Amalgamation dauernd erhalten. Sellon [3]) amalgamirt sowohl das positive wie das negative, aus Bleilegirung hergestellte Gerüst. Lorrain [4]) presst amalgamirtes Bleipulver zu Platten. Micael und Malterre [5]) verwenden als Füllmasse ein Gemisch aus Bleiamalgam und einem porösen Körper.

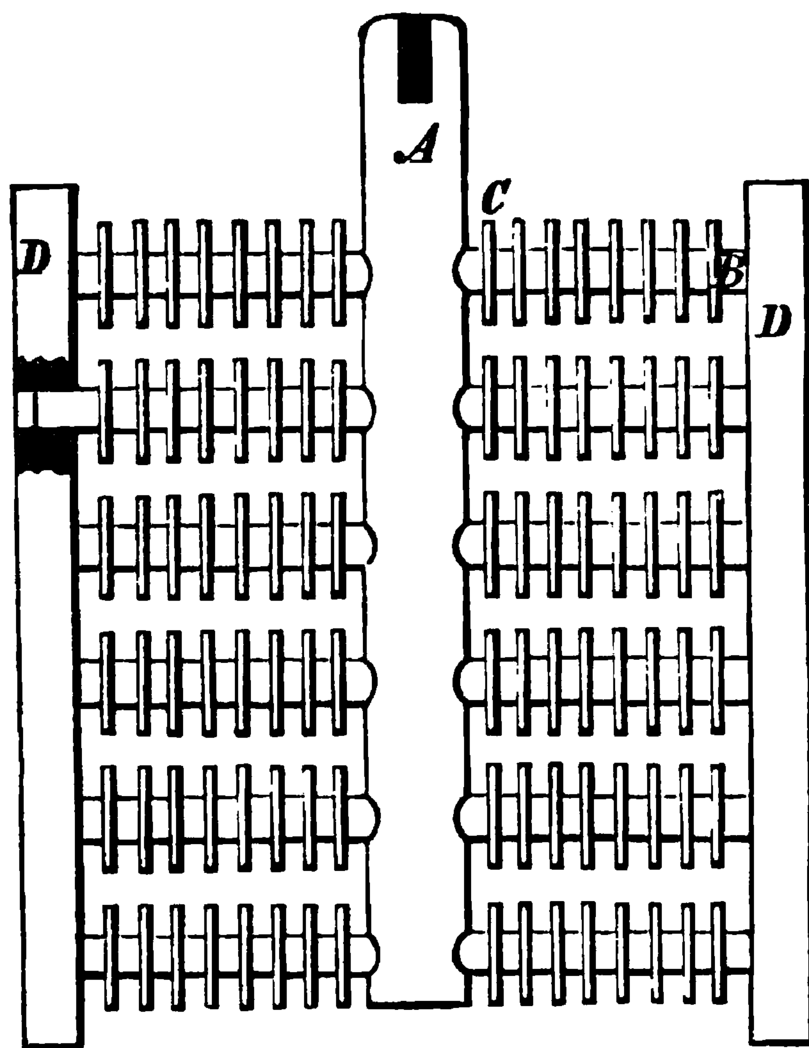
Tamine formirt seine vorher (siehe S. 210) beschriebenen Platten zunächst in verdünnter Schwefelsäure und entladet sie dann in einer Flüssigkeit, die er durch Zufügen einer Lösung von 50 Th. Ammoniumsulfat und 50 Th. Quecksilbersulfat zu 500 Th. 10%iger Schwefelsäure und Mischung mit 1000 Th. gesättigter Zinksulfatlösung erhält.

Schwammige Bleiplatten erzeugt Schoop [6]), indem er massive Platten in 5%ige Quecksilbersulfatlösung bringt und einen nicht zu starken Strom hindurchgehen lässt. Hat sich die Kathode amalgamirt, so wechselt man die Stromesrichtung. Das Quecksilber geht dabei an die frühere Anode, während die frühere

[1]) El. Rev. (1891) 28, 756. — [2]) D. P. 28868 u. 32221. — [3]) A. P. 454187; E. P. 8987/1881. — [4]) D. P. 23086. — [5]) F. P. 180723. — [6]) A. P. 434301; Elektr. Zeitschr. 1890, 473, 611.

Kathode davon frei wird. Sie ist dann schwammig geworden und nach dem Waschen zum Einbau in die Zelle fertig. Der in der Quecksilbersulfatlösung zurückgebliebenen amalgamirten Platte setzt man eine rein metallische als Kathode gegenüber, elektrolysirt und

Fig. 38.



fährt so fort. Die positive Elektrode[1]) (siehe Fig. 38) besteht aus einem mittleren kräftigen, senkrecht gestellten Bleibalken *A*, der als Stromzuleiter dient und seitliche Arme *B* mit Scheiben *C* hat. Die Arme werden gehalten durch zwei seitliche nichtleitende Träger *D*. Bei der negativen Elektrode fehlt der mittlere Blei-

[1]) A. P. 434093.

balken. Dafür sind die seitlichen Träger leitend und ruhen in horizontalen Fussleisten *s* (siehe Fig. 39), die mit einem nach oben führenden Stromzuleiter *t* verbunden sind.

Als Elektrolyt dient Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1·25, die im Volumenverhältniss 2 : 1 mit Natronwasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1·18 gemischt wird. Diesen gelatinösen Elektrolyten verwendet die

Fig. 39.

Maschinenfabrik Oerlikon [1]) hauptsächlich für Akkumulatoren, die für Transportzwecke bestimmt sind und, da ein Abfallen der Masse und ein Zerbrechen der Platten auch bei sehr dünnen und porösen nicht eintreten soll, auch für Batterien für starke Belastung. Der Widerstand ist grösser als bei Zellen, die nur mit Schwefelsäure gefüllt sind; die Capacität nur $^3/_4$—$^9/_{10}$ so gross. Von Manchen wird behauptet, dass der Nutzeffect nur 40⁰/₀ beträgt, dass der Ausgleich in der

[1]) Diese verwendet übrigens, nach Export-Ztg. f. Elektr. 1891, 689, keine Schoop'schen, sondern Gitterplatten.

Dichte der Säure ein schwieriger ist und dass, wenn sich die Canäle, die durch die entweichenden Gasblasen in der Gelatine gebildet werden, mit abfallendem activen Materiale füllen, leicht Kurzschluss eintritt.

Untersuchungen W. Kohlrausch's und Heim's[1]) ergaben für Zellen von 65 A.-St. Capacität (auf 1 kg Plattengewicht 8·65, auf 1 kg Gesammtgewicht 5·8 A.-St.) bei 9 A. Lade- und Entladestrom ein Güteverhältniss von 89% A.-St. und einen Nutzeffect von 76·7% Watt-St. Bei Entladung mit doppelter Stromstärke betrug das Güteverhältniss nur noch 55% A.-St. Wurden abwechselnd 5 Minuten lang 7 A. und 1 Minute lang 20 A. entnommen, so wurde die volle Capacität erhalten. Bei 4wöchigem Stehen gingen $^2/_7$ der Ladung verloren. Die Akkumulatoren vertragen sehr gut Entladungen mit Strömen von 50 A., solche bis zur völligen Erschöpfung und eine 14stündige verkehrte Ladung.

Poröses Blei für Sammlerplatten erzeugt Correns[2]), indem er in ein Bad aus verdünnter Schwefelsäure als Anode eine aus Bleisalzen, Schwefelsäure und Gelatine gepresste Platte stellt, deren waffelförmige Vertiefungen Bleisulfat enthalten, und als Kathode mit Quecksilber bedeckte Kohle verwendet. Noch poröser wird das Blei, wenn man[3]) zugleich in ihm andere Metalle elektrolytisch niederschlägt und dann durch den Strom wieder herauslöst, oder wenn man[4]) dem Bade Quecksilbersalz zufügt oder als Anode Quecksilber oder Kohle oder Metalle, die mit Quecksilber bedeckt sind, nimmt.

---

[1]) Elektr. Zeitschr. 1890, 657. — [2]) Lum. él. (1893) 48, 76; D. P. 71431. — [3]) D. P. 71679. — [4]) D. P. 74905/1892.

Pollak[1]) reisst die Platten an der Oberfläche bürstenartig auf, bedeckt sie mit einer Paste aus Bleisulfat und Natriumchlorid und bringt sie in eine Zersetzungszelle. Durch Aufeinanderpressen zweier derartiger Platten wird die active Masse vor dem Herausfallen gänzlich bewahrt.

Jetzt erfolgt die Construction der Pollak'schen Akkumulatoren, die wachsende Anerkennung und Verbreitung finden, folgendermaassen:

Durch ein Walzwerk,[2]) dessen Walzen aus massiven Stahlcylindern mit darauf festgeschraubten Stahlringen bestehen, in die Zähne von verschiedener Gestalt eingefräst sind, gehen Bänder aus Walzblei. Diese erscheinen nach dem Verlassen des Walzwerkes mit einer grossen Zahl von vorstehenden Zäpfchen besetzt und von Längs- und Querrippen durchzogen. Durch diese Behandlung wird hohe Festigkeit, beträchtliche Vergrösserung der Oberfläche, gleichmässige Stromvertheilung und gleichzeitig Ersparniss an Material erzielt. Die gewalzten Bleibänder werden in einzelne Platten von passender Grösse zerschnitten, durch Ligroin von Oel befreit und mit Fahnen versehen (siehe Fig. 40). Auf den Platten wird nun poröses metallisches Blei comprimirt, das durch Elektrolyse einer alkalischen Bleicarbonatlösung[3]) hergestellt ist. Schliesslich wird wie gewöhnlich in verdünnter Schwefelsäure formirt, nöthigenfalls unter Wechsel der Stromesrichtung. Die erste Ladung erfordert nur 24—30 Stunden.

---

[1]) E. P. 7428/1889; Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 68, 240, 537; (1891) 12, 491. — [2]) D. P. 49636. — [3]) D. P. 73548/1892.

Die Platten vereinigen die Vorzüge der mit massiven Trägern versehenen und der Masseplatten, nämlich Festigkeit, Haltbarkeit und gute Leitfähigkeit mit grossem Aufspeicherungsvermögen, auf die Gewichtseinheit der Platten bezogen. Die poröse Materie haftet sehr

Fig. 40.

gut. Wegen ihrer grossen Oberfläche findet nur eine sehr allmähliche Peroxydation des massiven Kernes der Anoden statt. Weil die poröse Masse ein zusammenhängendes Ganzes bildet, vertragen die Platten sogar starke Biegungen. Masse und Grundplatte gehen allmählich in einander über. An den Grenzflächen kann also keine Sulfatbildung eintreten, so dass die Capacität

Versuchs-Nr.	Stromstärke in Ampère		Mittlere Spannung in Volt		Capacität				Güteverhältniss		Bemerkungen
					in Amp.-Stdn.		in Watt-Stdn.				
	Ladung	Entlad.	Ladung	Entlad.	Ladung	Entlad.	Ladung	Entlad.	in Ampère-Stdn.	in Watt-Stdn.	
1—6 im Mittel	20	20	2·20	1·94	115·2	119·1	253·3	231	1·032	0·913	Normale Beanspruchung.
7	20	{114·90 20	2·20	{1·80 1·88	121	{80·5 33·2	266	{145 62	—	—	Entladung mit Starkstrom.
8—9 im Mittel	20	20	2·20	1·94	118	130	259	253	1·100	0·973	Normal.
10	20	20	2·20	1·86	121	106	226	206	0·875	0·91	Entladung nach 9 Tagen.
11	4	20	2·10	1·89	130	126	272	244	0·97	0·90	Ladung mit Schwachstrom.
12	20	20	2·17	1·87	131	133	284	258	1·015	0·91	Nach 22 tägigem Betriebe.
13 14	24·2 23·9	22·4 22·6	2·20 2·21	1·92 1·92	163·5 161	167 166	361 356	321 318	— —	0·89 0·894	Nach 15 monatl. Betriebe.

nicht abnimmt, sondern sich vielmehr durch Peroxydation des Kernes erhöht.

Bei der Montage[1]) werden die Platten mit zwei seitlichen Ansätzen frei beweglich auf zwei Glasröhren aufgehängt, die in Bleirinnen auf dem Gefässboden aufstehen, so dass sie sich ungehindert ausdehnen können. Zwei weitere seitliche, biegsame Nasen geben den Platten Führung an den Gefässwänden. Die gleichmässige Entfernung der Platten wird ausser durch die Tragröhren durch Isolirröhren innegehalten, die ebenfalls in Bleirinnen stehen und von Bleistreifen gehalten werden, die an die Platten angelöthet sind. Das Ganze wird durch Federn aus Hartblei fest zusammengepresst. Die Stromzuführungsleisten werden an die Fahnen der Platten mit einem Loth aus 75 Th. Blei, 5 Th. Antimon und 20 Th. Quecksilber angelöthet.

Mit der Type S 5, deren Gewicht 24 kg beträgt, erzielte die Elektrotechnische Versuchsstation München 1893—1895 die auf S. 226 angegebenen Resultate.

Schwammplatten werden auch sonst vielfach aus Bleiverbindungen hergestellt. De Changy reducirt ein Gemenge von Blei-, Mangan- und Baryumsuperoxyd elektrolytisch und presst den Bleischwamm in S-förmige Platten, zwischen die Filzscheiben kommen, oder bringt ihn in ein Gefäss mit Diaphragma und leitet den Strom durch Kohlenplatten zu.

Brush[2]), dessen Akkumulatoren besonders in den Vereinigten Staaten von Amerika sehr verbreitet sind, bedeckt chemisch gereinigte gewellte Bleiplatten oder Roste mit pulver- oder breiförmigem Bleisulfat und redu-

---

[1]) D. P. 67290. — [2]) A. P. 445422; Elektr. Zeitschr. 1891, 131.

cirt dies durch Verbindung mit einer Zinkplatte in Wasser, das Ammoniak, Natriumchlorid oder ein anderes Salz enthält. So werden beide Seiten präparirt. Dann wäscht man das gebildete Zinksulfat aus. Wegen der grossen Wasserstoffaufnahme sind diese Platten wenig dauerhaft. Es empfiehlt sich daher, zunächst alle als Anoden zu verwenden und dann das Superoxyd in den Platten, die negativ werden sollen, wieder zu reduciren. Man kann auch direct eine blanke Bleiplatte durch Gegenüberstellung einer Zinkplatte in einer Bleinitrat- oder Bleiacetatlösung mit schwammförmigem Blei bedecken. Geschieht dies langsam, so haftet die Masse gut, so dass das Festhalten durch Zwischenwände von Filz oder Asbest unnöthig wird. Der Arbeitsverlust wird zu nur 15—20 $^0/_0$ angegeben. Die älteren Zellen ergaben der Prüfungscommission der Philadelphia-Ausstellung[1]) einen Nutzeffect von 69·5 $^0/_0$. Die neueren nach Faure'scher Art untersuchte Higgins[2]). 15 hinter einander geschaltete Zellen mit je einer positiven und zwei negativen Elektroden und 12·7 kg Plattengewicht zeigten bei 4·2stündiger Entladung mit 10·07 A. und im Mittel 23·6 V. einen Spannungsabfall von 21·2 $^0/_0$. Die Capacität betrug nur 3 A.-St. Pfeifer[3]) bringt in gelochten Zinkrahmen ein Netz aus Bleidrähten an, die an einer Seite über den Rahmen hinausragen, trägt Bleisulfat auf, bedeckt beiderseits mit Zink- oder Eisenplatten und bringt das Ganze in Natriumchloridlösung. Da der Zinkrahmen gelöst wird, bleibt schliesslich nur noch schwammförmiges Blei übrig, das dann zu Platten gepresst wird.

[1]) Elektr. Zeitschr. 1885, 352. — [2]) Technol. Quaterly 1887, I, 107. — [3]) D. P. 30052/1884.

Auch Bleichlorid kann statt des Sulfats benutzt werden. Dasselbe hat Andreoli[1]) vorgeschlagen.

Crompton und Fitz-Gerald[2]) tragen in die Höhlungen einer Bleiplatte ein Gemenge von fein vertheiltem Blei und Kreide oder Mangansuperoxyd ein und lösen die letzteren Substanzen dann durch Säure wieder heraus.

Sehr poröse und beständige Platten erzeugt Reckenzaun[3]) durch Formirung mit dem Lichtbogen oder weniger gut durch Funken, indem er ersteren bei 40 V. und 2 A., zur Erhöhung der Wirkung eventuell in einer Sauerstoffatmosphäre, von einem Leiter zur Platte überspringen lässt. Je nachdem diese den positiven oder negativen Pol bildet, erhält man bei gleich gerichtetem Strom eine braune oder hellgelbe poröse Schicht.

Bei Reynier[4]) sind die Zellen Beutel aus Leinwand, die mit Kautschuk getränkt ist. Sie nehmen die aus filzartigem Blei bestehenden, durch Kieselerde getrennten Platten in sich auf. Eine Batterie aus 16 solcher elastischen Zellen, die durch Kautschukbänder zusammengehalten auf ein Holzbrett mit Griff gestellt werden, um sie leicht transportabel zu machen, hat bei 40 cm Länge, 30 cm Breite und 30 cm Höhe ein Gewicht von 50 kg, kann einen Entladestrom von 3—6 A. liefern und hat eine Capacität von 30 A.-St. und eine nutzbare Energie von 740 Watt-St.

---

[1]) E. P. 8842 u. 12595/1886. — [2]) Bull. intern. de l'él. 1890, 202. — [3]) D. P. 75085; Lum. él. 1890, 485. — [4]) D. P. 50854/1889.

B. Akkumulatoren mit Elektroden aus Bleiverbindungen vor der Formation.

Die Elektroden können 1. aus Oxyden des Bleies, 2. aus anderen Bleiverbindungen bestehen. Diese Bleiverbindungen können entweder auf Träger aufgetragen, in besondere Behälter gefüllt sein, oder direct zu Platten geformt werden, oder sich endlich im Elektrolyten befinden. Die Träger können ebene massive Platten, andere massive Gebilde oder Gitter sein.

1. Akkumulatoren mit Bleioxyden als wirksamer Masse.

a) Gepastete massive Platten.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gelang es Camille Alfons Faure[1]), die Formation dadurch bedeutend abzukürzen, dass er die Bleiplatten von vornherein mit einer die Superoxydbildung befördernden Schicht überzog. Diese Schicht kann aus einem Oxyde, dem Superoxyde oder einem im Elektrolyten unlöslichen Salze des Bleies, beziehungsweise aus einem oder mehreren Salzen anderer Metalle, wie z. B. Silber, Man-

[1]) D. P. 19026/1881.

gan und Nickel, bestehen und durch Pinselanstrich oder auf galvanoplastischem oder chemischem Wege aufgetragen werden. Um Porosität zu erzielen, kann der activen Masse eine Substanz, die durch den Strom nicht verändert wird, z. B. Koks, beigemischt werden. Aufgetragen werden die Verbindungen auf Bleiplatten, oder auf zu Seilen gedrehten oder zu Geweben verflochtenen Bleidrähten, unter Umständen auch auf andere leitende Stoffe, die beim Laden nicht schädlich wirken, wie Kupfer, Koks oder Kohle. Poröse Scheidewände, z. B. aus Filz, Tuch, Asbest, Pergament, halten die active Masse in sicherem Abstande von einander und in fester Berührung mit den Platten. Als Elektrolyt kann statt verdünnter Schwefelsäure die Lösung eines Alkali-, Erdalkali- oder anderen Metallsalzes verwendet werden, dessen Basis mit den Bleioxyden ein unlösliches Salz bildet oder dessen basisches Oxyd selbst sehr wenig löslich ist. Nolf schlägt als Elektrolyt Kaliumcarbonat- oder Natriumcarbonatlösung vor.

Das Bestreben einer grossen Zahl der späteren Erfinder war darauf gerichtet, das Abfallen der Masse wirksamer als beim Faure-Akkumulator zu verhindern.

Reynier[1]), Chatiliez[2]) und Cuthbert-Currie[3]) wollen dieses Ziel, ähnlich wie Faure, noch dadurch erreichen, dass sie zwischen die Platten dicht anliegende feste, aber poröse Scheidewände einschieben. Ob diese nicht mehr schädlich wie nützlich wirken, ist fraglich. Der letztere Erfinder steckt ausserdem die Platten in getheilte und abnehmbare feste Rahmen und presst

---

[1]) F. P. 151698. — [2]) Electr. Eng. N.-Y. (1890) 10, 83. — [3]) Lum. él. 1890, Nr. 52.

diese fest an die Zellenwandung. Er verspricht sich von seiner Construction, dass die negativen Platten an der Ausdehnung gehindert und zugleich durch den Druck compact werden.

In die Platten will A. J. Smith[1]) darüber gebreitetes Mennigepulver durch Nadeln allmählich hineinstossen. Diese Platten sollen keiner Formirung bedürfen. (?) Vor jedem Nadelaufschlag[2]) wird die Platte mit einer neuen Schicht von mit Wasser angerührtem Bleioxyd versehen.

Das Herausfallen der activen Masse wollen Pumpelly und Sorley[3]) dadurch hindern, dass sie zwischen die $9^1/_2$ mm starken massiven Platten poröse und absorbirende Stoffe bringen und dann fest zusammenpressen. Eine Zelle von $15 \times 15 \times 16{\cdot}5$ cm hat eine Capacität von 177 A.-St. Sie kann mit 23 A., maximal mit 75—85 A. entladen werden.

Vollständig von activer Masse umgeben ist ein als Kern dienendes dünnes Metallblech bei den Platten Mc. Laughlin's[4]). Garassino[5]) will Mennige und Bleiglätte in die Oeffnungen eines Rahmens, der die Bleiplatte bedeckt, einfüllen. Anderson[6]) hält die Füllmasse zwischen zwei Platten fest. Platten mit Flanschen am Boden und an den Seiten verwendet Dey[7]), füllt mit activer Masse und legt eine Bleiplatte mit Gummipackung zwischen den Rändern darauf. Es kann auch zwischen die positive Platte einer Zelle und die

---

[1]) E. P. 14658/1892; A. P. 519482/1894. — [2]) E. P. 6975/1894 für Smith und Wright. — [3]) West. El. (1893) 12, 167, 183. — [4]) A. P. 424809, 425819, 427785. — [5]) Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 63. — [6]) A. P. 454818. — [7]) A. P. 473146 u. 473147/1890.

negative der nächsten eine mit Flanschen versehene metallene Trennwand geschoben werden.

Die Platten, zwischen welche die Füllmasse gepackt wird, durchlöchert J. Sc. Sellon[1]) und versieht sie mit ebenen, zickzackförmigen oder schwalbenschwanzartigen Wänden. Den Zwischenraum zwischen zwei durchlöcherten Platten zerlegt Rosenbaum[2]) durch ein Metallgitter in zahlreiche kleine Abtheilungen und bringt in jede eine Pastille aus activer Masse.

In Höhlungen der positiven Platte schmiert Pilleux Bleioxyd, in solche der negativen Bleisulfat ein. Giovanni[3]) schlägt in den Höhlungen die Füllmasse elektrolytisch nieder. Mit sechsseitigen Vertiefungen oder mit Rinnen versieht J. W. Swan[4]) die Bleiplatten. Mehren[5]) presst die Platten so, dass Vertiefungen auf der einen, Erhöhungen auf der anderen Seite entsprechen, und erzielt dadurch grosse Steifigkeit. Aehnlich verfährt Gibson[6]). In der Platte Hofman's[7]) gehen die Vertiefungen von beiden Seiten nach unten geneigt nach der Mitte zu. Schulze kann auf seine waffelartig gepresste 20×10 cm grosse Platte 1 kg Mennige auftragen. Wabenartige Vertiefungen erzeugt Lloyd[8]) in den Platten durch alkalische Flüssigkeiten, dann darin durch saure active Masse.

A. Brandenburger[9]) versieht die Platte durch Pressen oder Stanzen auf beiden Seiten abwechselnd mit Haken. A. Müller[10]) bringt gegen einander ver-

---

[1]) E. P. 3926/1881. — [2]) A. P. 460599. — [3]) E. P. 1629/1890. — [4]) E. P. 2272/1881. — [5]) A. P. 419862/1889. — [6]) Lum. él. (1890) 36, 235. — [7]) Lum. él. (1893) 49, 379. — [8]) A. P. 491684. — [9]) D. P. 70431. — [10]) Lum. él. (1892) 50, 129.

schränkte Reihen von Zähnen an. Süssmann[1]) biegt drei- oder viereckige Lappen, die durch Meissel aus der massiven Platte herausgestossen werden, nach entgegengesetzten Seiten aus der Platte heraus und hält durch sie die active Masse fest. Diese besteht aus einer Mischung wirksamer Substanz mit Bimssteinpulver, die mit Kautschuk- oder Guttaperchalösung angerührt ist. Abgestumpfte Bleikegel setzt Barbier[2]) mit der kleineren Grundfläche auf die Platte auf.

Fig. 41. Fig. 42.



Samuel[3]) wendet horizontal liegende, abwechselnd ebene und gewellte Bleiplatten an. Nibblet (The General Mining and Electric Lamp Co.[4]) halten auf gewellten Platten die Masse durch ein Netz aus Blei oder aus Blei und Asbest fest. Die Bleiwellblech als Träger aufweisende Platte umgiebt Payen[5]) mit durchlocherten Ebonit- oder Gummihüllen. Nach Art der Fig 41 und 42 verbogene Bleischeiben schiebt Starkey[6]) auf einen Bleidorn auf. Zwischen je zwei solcher Scheiben kann auch eine ebene kommen. Die Zwischenräume werden mit activem Materiale gefüllt.

[1]) E. P. 6780/1893. — [2]) F. P. 181606. — [3]) A. P. 556087/1896. — [4]) E. P. 17758/1891. — [5]) A. P. 540165/1895. — [6]) E. P. 7815 1895.

Mit V- oder U-förmigen Canälen, in die mit Glaswolle vermischte Füllmasse gebracht wird, versehen Douglass und Smith[1]) ihre gewalzten Platten. Ebenfalls mit Canälen durchzieht Mc. Leod[2]) seine porösen,

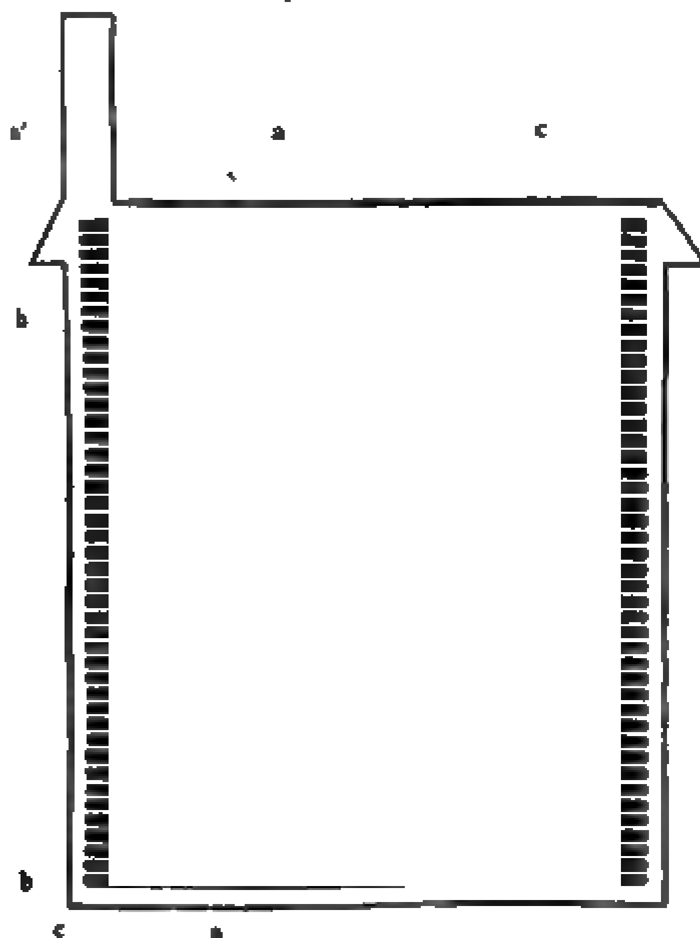


Fig. 43.



Fig. 44.

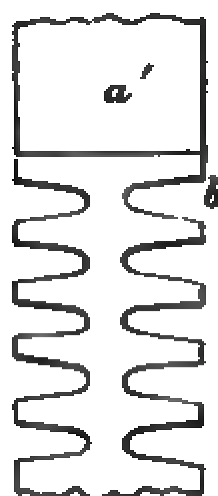


Fig. 45.

mit activer Substanz bedeckten Platten, Lloyd[3]) die Platten, welche die Elektroden isoliren.

Die Masseträger macht Clamer[4]) dadurch porös, dass er sie aus einer Legirung von Blei mit Zink oder mit Zink und Aluminium herstellt und dann die beiden letzteren Metalle durch Säure herauslöst.

---

[1]) E. P. 2544/1889. — [2]) A. P. 491786/1890. — [3]) A. P. 490254. — [4]) E. P. [illegible] für Smith und Wright.

Viel grössere Verbreitung als alle genannten Akkumulatoren, vielleicht die grösste überhaupt in Deutschland, hat die Construction der Gebr. Tudor gefunden, die von der Akkumulatoren-Fabrik Actiengesellschaft, Hagen i. W., ausgeführt wird. Die negativen $1^1/_2$ mm starken und die positiven 3 mm starken gegossenen Bleiplatten *a* (siehe Fig. 43—45) sind mit vielen horizontalen Rippen b von $1^1/_2$ mm Abstand, 2 mm Höhe bei den negativen und 3 mm Höhe bei den positiven Platten versehen. Die Rippen, die nicht ganz bis zum Rande des Trägers gehen, sind an der Basis stärker als am Ende, um ein Ausdehnen der positiven Masse *c* nach einer Seite hin zu gestatten. Diese Gestaltung verhindert andererseits nicht das allmähliche Herausfallen der activen Masse. Dies bedeutet aber keinen wesentlichen Nachtheil, da die starken Platten dann selbst schon genügend formirt sind, um eine Abnahme der Capacität des Akkumulators zu verhindern. Die Platten werden nämlich vor dem Eintragen der Bleiverbindungen in die Rinnen erst nach dem Planté'schen Verfahren einige Zeit formirt. Dann wird eine dünne Schicht Mennige eingetragen, diese oxydirt, beziehungsweise reducirt und diese Operationen wiederholt, bis die Rinnen ganz mit activer Masse angefüllt sind. Beim Gebrauch selbst schreitet dann die Formirung der massiven Platten noch fort.

Durch diese Vereinigung des Planté'schen mit dem Faure'schen Verfahren erhält man sehr dauerhafte und leistungsfähige Platten, die namentlich schnelle Entladungen und Unregelmässigkeiten im Betriebe aushalten können, ohne darunter zu leiden. Die Platten

werden an Nasen (siehe Fig. 43), die sich auf der Schmalseite befinden, auf verticalen Glasscheiben aufgehängt, wie es jetzt auch häufig bei anderen Constructionen geschieht, und durch Glasstäbe, die in der Mitte und an den Enden zwischen je zwei Platten gesteckt werden, von einander isolirt. Wie bei allen anderen Trägern werden die gleichartigen Elektroden durch einen Bleistreifen, der an einen seitlichen längeren Ansatz der Platte, die sogenannte Fahne, angelöthet wird, mit einander verbunden. Als Kathoden werden seit etwa vier Jahren von der Akkumulatorenfabriks-Actiengesellschaft, Hagen i. W., Doppelgitter, die den Hagen'schen (siehe später) ähnlich sind, verwendet, da es sich gezeigt hat, dass bei den negativen Platten die Diffusion der Schwefelsäure durch das schwammförmige Blei keine gute ist und dieses in Folge der lebhaften Gasentwicklung gar zu wenig haftet. Die Capacität der negativen Platten ist demzufolge eine grössere als früher, so dass jetzt auch die positiven Platten mehr als früher, wo sie nur theilweise entladen wurden, beansprucht werden.[1])

Eine grössere Reihe von Versuchen mit zwei alten Zellen, die einer 6 Jahre lang ohne Erneuerung im Betriebe gewesenen Batterie entstammten, hat W. Kohlrausch angestellt. Jede Zelle bestand aus 4 positiven und 5 negativen Platten vom Gesammtgewicht 13·6 kg. Die wirksame Anodenoberfläche betrug 12 dcm^2. Bei normaler Ladung und Entladung mit 5, beziehungsweise 6·5 A. in 22stündigen Zwischenräumen wurden folgende Resultate erhalten:

---

[1]) Sch. II, 77.

Ladung			Entladung		
Zeit Stunden	Spannung Volt	Aenderung der Spannung %	Zeit Stunden	Spannung Volt	Aenderung der Spannung %
—	2·048	—	—	1·922	—
0·50	2·095	+ 2·30	0·74	1·928	+ 0·31
1·02	2·088	+ 1·95	1·47	1·923	+ 0·05
2·03	2·085	+ 1·80	2·20	1·917	— 0·26
3·05	2·090	+ 2·05	2·94	1·912	— 0·52
5·08	2·107	+ 2·88	4·41	1·893	— 1·50
7·11	2·140	+ 4·48	5·88	1·855	— 3·50
9·14	2·267	+ 10·70	6·98	1·763	— 8·30
10·16	2·340	+ 14·20	7·35	1·680	— 12·60

	Ladung	Entladung
Stromstärke in Ampère	5·000	6·500
Spannung in Volt	2·150	1·880
Ampèrestunden	50·800	47·700
Wattstunden	109·000	90·000
Zeitdauer in Stunden	10·160	7·350
Specifisches Gewicht des Elektrolyten zu Ende der Ladung, beziehungsweise Entladung.	1·147	1·115
Innerer Widerstand in Ohm . . .	0·015	0·020
Stromstärke in Ampère per 1 m^2 .	0·417	0·542

Die Capacität pro Kilogramm Plattengewicht für die Entladung beträgt 3·5 A.-St. und 6·6 Watt-St., der Wirkungsgrad 94% A.-St. und 82·4% Watt-St. Heim[1]) hat bei einer 2½ Jahre gebrauchten Batterie 44% Capacität

[1]) Elektr. Zeitschr. 1891, 295.

mehr als garantirt war gefunden. Aber nicht nur durch hohen Nutzeffect, sondern auch durch grosse Lebensdauer und Widerstandsfähigkeit gegen Unregelmässigkeiten im Betriebe zeichnen sich diese Akkumulatoren aus. Denn bei Entladungen mit 50 und 90 A. erfolgte keine Zerstörung der Platten. Nach einmaliger neuer normaler Ladung und Entladung wurde derselbe Nutzeffect wie vorher wieder erhalten. Dasselbe trat ein, wenn die Zellen vorher bis auf eine Spannung von 0·2 V. entladen worden waren. Dabei hatte die eine 74·9 A.-St. und 130·5 Watt-St., die andere 62·2 A.-St. und 112·9 Watt-St. geliefert.

Neuerdings [1]) wird die Oberfläche der Platten dadurch vergrössert, dass sie durch Anbringung von Nuten in den Rippen zickzack- oder wellenförmig gestaltet wird. Es können auch derartig gestaltete Stäbe in gewissem Abstande angeordnet und an ihren Enden verbunden werden.

Ein geringes Eigengewicht besitzt die hohle Bleiplatte von Cheswright, die an der äusseren Oberfläche mit parallelen Rippen versehen ist und durch innere Querrippen, unter Umständen auch noch durch Ausgiessen mit Paraffin, Schwefel oder ähnlichen durch Säure unangreifbaren isolirenden Substanzen versteift wird.

Das Herausfallen der activen Masse vermeidet de Khotinsky [2]) dadurch, dass er den Rippen seitliche, etwas nach oben gebogene Ansätze giebt. Allerdings kann sich die positive Masse bei dieser Construction nicht so ungehindert ausdehnen, wie bei derjenigen der Gebrüder

---

[1]) D. P. 61656/1891. — [2]) D. P. 35398/1885.

Tudor. Die Füllmasse muss also sehr porös sein. Deshalb verwendet die Elektricitätsgesellschaft Gelnhausen, die Akkumulatoren mit diesen Trägern herstellt, dazu mechanisch aus Rohblei hergestellten Bleistaub[1])

Fig. 46.

mit neutralen Körpern poröser Structur. Für Platten, die rasch (in $3^1/_2$ Stunden) entladen werden sollen, macht man die Rippen (siehe Fig. 46, 47) nicht sehr hoch

Fig 47.





und versieht die etwas stärkeren Anoden mit mehr Rippen, als die schwächeren Kathoden. Dagegen werden für Platten, die langsam (in 8 Stunden) entladen werden sollen, die Rippen höher genommen und in gleicher

[1]) D. P. 70346.

Zahl auf den gleich starken Anoden und Kathoden angeordnet. In beiden Fällen sind die Rippen der positiven Träger stärker als die der negativen. Meist werden eine Anzahl der auf die beschriebene Art ausgebildeten Bänder, die durch hydraulischen Druck von 300 Atm. hergestellt werden, über einander an zwei seitlichen Blei-

Fig. 48.

streifen angelöthet (siehe Fig. 48), sodass ein freier Raum zwischen den einzelnen Bändern bleibt, der ein Ausdehnen der Bänder beim Arbeiten der Akkumulatoren zulässt. Die Bleistreifen haben oben seitliche Nasen, an denen die grossen Platten auf schräg stehende Glasplatten (siehe Fig. 49) aufgehängt werden. Durch diese Art der Aufhängung sind Kurzschlüsse durch Abfallen activer Masse ausgeschlossen. Um Nebenschlüsse durch Schlammablagerung auf der Kante der Stützscheiben zu

vermeiden, sind die Nasen der positiven Platten von einem Schuh aus Hartgummi umgeben. Sollen die Zellen niedriger werden, so löthet man an die eine Seite einer kleinen Platte eine verticale Bleistange an, lagert daran, durch einen Kautschukring isolirt, das freie Ende einer zweiten kleinen Platte, deren anderes Ende die verticale

Fig. 49.

Bleistange erhält u. s. f. Bei langsamer Entladung soll eine Zelle, die bei 3stündiger dieselbe Capacitat wie eine Tudorzelle hat, an Capacität die letztere um etwa 33% ubertreffen. Die Akkumulatoren halten anormal starke Entladungen sehr gut aus.

Um das Ausspülen der positiven Khotinsky-Platten zu verhindern, bedeckt sie Reed[1]) beiderseits mit Fil-

[1]) A. P. 558647/1894

trirpapier, Pergamentpapier, Asbest oder dergleichen und durchlöcherten dünnen Celluloidblättern, die durch ein spiralförmig umgewickeltes Gummiband festgehalten werden.

Rousseau[1]) schneidet die auf beiden Seiten der Platte angeordneten dreikantigen Rippen auf und biegt die Hälfte über die active Masse.

Ebenfalls sehr gegen Herausfallen gesichert ist die active Masse bei der Construction von Johnson und Holdrege[2]). Die Bleiplatten werden nur auf einer Seite mit Rippen versehen und mit Bleiverbindungen bedeckt. Zwei Platten werden dann mit den Rippen gegen einander gestellt. Um dem Elektrolyten Zugang zur Füllmasse zu gestatten, perforirt man die Platten, steckt in die Löcher vor dem Auftragen der Paste konische Stahlstifte und entfernt diese wieder nach dem Auftragen. Aehnlich schliessen Gadot, sowie Ch. Kennedy und H. Groswith[3]) die active Masse ein.

Donaldson und Macrae[4]) legen die beiden Plattenhälften so zusammen, dass sich das active Material nicht berührt. Da der Strom hauptsächlich auf die massive Bleihülle wirkt, ist diesen Platten eine grosse Haltbarkeit wohl kaum zuzusprechen.

Die Ausdehnung wollen Knöfler und Gebauer[5]) dadurch bei allen Platten gleichmässig machen, dass sie auf ihnen in sich geschlossene Rinnen, z. B. concentrische Ringe anbringen. Die runden Platten werden unter Zwischenlage isolirender Rahmen zusammengepresst.

---

[1]) E. P. 13274/1893. — [2]) Lum. él. 1890, Nr. 52. — [3]) A. P. 441958, 441959; E. P. 16571/1890; D. P. 58280/1890. — [4]) A. P. 471538; Vgl. Elect. Eng. N.-Y. (1892) 13, 397. — [5]) D. P. 70279.

Beiderseits aus der Ebene der Platte heraustretende, durchlöcherte Hohlräume enthalten die Elektroden Weed's[1]).

Die Maschinenfabrik Oerlikon stellt durch Giessen stark rothglühenden Bleies in Metallform Platten her, auf die vierkantige abgestumpfte Pyramiden aufgesetzt sind. Die Träger zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Pollak'schen (vgl. S. 224).

Wenig als Träger zu empfehlen dürften die Bleischwammplatten sein, die de Calo vorschlägt. Das Abfallen der activen Masse soll durch übergenähte Säckchen verhindert werden.

Red[2]) bedeckt die gegenüberliegenden Flächen von Bleiblättern mit activer Masse und versieht diese mit Einschnitten.

Van Gestel[3]) presst auf Kupferplatten horizontale Streifen aus Blei oder Bleilegirung auf, bringt die Bleiverbindungen dazwischen und biegt dann die Ränder der Streifen um. Auch Fitz-Gerald[4]) verwendet für die Träger Kupfer. Füllmasse ist eine Mischung von Bleioxyd und -Sulfat. Aus isolirendem säurebeständigem Materiale stellt The Primary Battery Comp. Lim.[5]) den Träger her. Durch diesen ist der draht- oder streifenförmige Stromzuleiter hindurchgeflochten, sodass er in gutem Contact mit der activen Masse steht. Wird er aus oxydirbarem Materiale hergestellt, so ist er an den Stellen, wo er mit der activen Masse oder dem Elektrolyten in Berührung kommt, mit Gold oder Platin

---

[1]) A. P. 440210. — [2]) A. P. 504455. — [3]) D. P. 47168. — [4]) Lum. él. (1890) 38, 227. — [5]) D. P. 36907 u. 38657.

zu überziehen. King bekleidet die Vorsprünge der Platten mit isolirendem Material.

Das als Trägermaterial verwendete Blei will Shapleigh[1]) durch metallisches Natrium von Oxyd befreien. Worms[2]) empfiehlt eine Legirung aus 965 Th. Blei, 22 Theilen Antimon und 13 Th. Quecksilber. Eine ganz ähnliche Composition aus 92% Blei, 3·5% Antimon und 4·5% Quecksilber hatte schon vorher Julien für seine Gitter verwendet. Oft lässt man auch das Quecksilber weg und gebraucht für diesen Zweck eine Legirung aus 96% Blei und 4% Antimon. James giebt den positiven Platten einen Zusatz von 1% Cadmium, den negativen einen von 2% Antimon. Nevins[3]) schlägt vor, auf 30 Th. Blei 100 Th. Zinn zu nehmen, Heinz[4]), dem Blei etwas Arsen beizumischen. Der Zusatz von 2% Kupfer, den Hochstetter[5]) geben will, dürfte nicht zu empfehlen sein, da er jedenfalls Selbstentladungen der Platten veranlassen wird.

---

[1]) A. P. 438116. — [2]) Elektr. Zeitschr. 1891, 302. — [3]) Elektr. Zeitschr. 1890, 380. — [4]) F. P. 181196. — [5]) J. appl. électr. 1890, 189; Elektr. Anz. 1890, 1431.

b) Nicht ebene massive Gebilde als Träger.

Woolf[1]) wickelt die auf einer Seite mit activem Materiale bedeckte Bleiplatte zu einer Rolle auf, drückt diese etwas flach und bindet sie mit Kautschukstreifen zusammen.

Eckelt[2]) füllt Spiralen aus T-, ⊐- oder H-förmigen Bleistreifen mit Bleiverbindungen aus und legt einen Bleiring herum, der an die Stromzuleitungsstangen angelöthet ist. Positive und negative Spiralen liegen abwechselnd in Eisencylindern, die mit Blei ausgegossen sind. Woolf[3]) verwendet ein in einer Ebene zickzackförmig hin und her gebogenes Metallband. Blanchard ordnet Bleiblätter sternförmig an.

In muldenförmige Stege, die durch Einschnitte in die Bleiplatte und Herumbiegen des dadurch frei gelegten Streifens hergestellt werden, packt Gardner[4]) eine Mischung aus 3 Th. eines Gemenges gleicher Theile pulverisirter Kohle und Mennige und 1 Th. calcinirter Magnesia ein, die mit verdünnter Salzsäure (1:4) oder Salzmutterlauge zu einer Paste angemacht wird.

Bei dem von der Elektriciteits-Maatschappy in Rotterdam hergestellten Akkumulator von de Khotinsky[5]) liegen gewölbte Elektroden aus Blei, Kohle, Queck

[1]) A. P. 418483; Lum. él. (1890) 36, 234. — [2]) D. P. 47972. — [3]) A. P. 439850. — [4]) D. P. 36401/1886. — [5]) D. P. 22816, 30041.

silber oder anderem leitenden Materiale, die mit der wirksamen Masse gefüllt sind, durch nicht poröse, niedrige Scheidewände aus Holz, Glas, Porzellan, Steingut oder Hartgummi von einander isolirt, abwechselnd positive und negative neben einander in einem rechteckigen oder spiralförmig in einem runden Kasten aus nicht leitendem Materiale. Mehrere solche Kästen können auch[1] über einander in einem grösseren Kasten aufgestellt werden. Untersuchungen von Dietrich, Obermayer und der Frankfurter Gasgesellschaft[2]) ergaben für diese Akkumulatoren ein Güteverhältniss von 90% A.-St. und einen Nutzeffect von 71—74·3% Watt-Stunden.

Kuppelartig sind auch die Elektroden bei Parker & Crapo[3]) gefertigt. Durch das in den Höhlungen der Kuppeln sich sammelnde Gas wird die Erregerflüssigkeit von der unteren Elektrodenfläche verdrängt.

Ringkörper, die durch Streifen und Streben in ihrer Lage gehalten werden, verwendet Franke[4]) als Träger.

---

[1]) D. P. 37739. — [2]) Zeitschr. Ver. d. Ing. (1887) 31, 24. — [3]) A. P. 470701. — [4]) D. P. 76698.

c) Gitterträger.

Als Uebergang zu den Akkumulatoren mit Gittern seien erst einige mit perforirten Platten betrachtet.

Wite (The Gibson Electric Co.[1]) bringt in den mit vorspringendem Rande versehenen, horizontal liegenden Platten Löcher an, die gegen die Oberfläche geneigt sind. Auch die mit Löchern, die aufgeworfene Ränder haben, versehene Platte Cheswright's[2]) hat einen Rand aus Hartblei.

Seine durchlöcherte Platte versteift Pirsch[3]) durch einen Rahmen. Die active Masse wird durch Stutzen festgehalten.

Eine verhältnissmässig grosse Oberfläche der activen Masse und ihr vollständiges Festhaften will Carpenter[4]) dadurch erreichen, dass er trockene Mennige in die Löcher der Bleiumhüllungen, in denen Stahlstifte stecken, einbringt, die Hüllen zuschmilzt und die Stifte entfernt. Eickemeyer[5]) versieht auf ähnliche Weise die in polygonalen Oeffnungen der Bleiplatten befindliche active Masse mit centralen Löchern und presst die einzelnen Platten unter Zwischenfügung von nichtleitenden durchlöcherten Platten so auf einander, dass die Löcher

---

[1]) E. P. 2472/1889. — [2]) E. P. 19080/1889. — [3]) E. P. 1717/1895. — [4]) Elektrot. Zeitschr. 1890, 393. — [5]) Elektrot. Zeitschr. 1890, 51.

sich zu Röhren vereinigen. Giesst man den Elektrolyten durch ein Rohr ein, so steigt er von unten in diesen Röhren in die Höhe, ohne dass er mit dem metallischen Blei in Berührung kommt. In diese Löcher führt Gibson[1]) kleine Kapseln aus sehr dünnem Blei, die mit der wirksamen Masse gefüllt sind, ein, presst sie breit und durchlöchert ihre Verschlussflächen. Nach aussen sich verjüngende Durchlochungen haben die Bleiplatten und die sie beiderseits bedeckenden Isolationsplatten aus 1 Th. arabischem Gummi und 1 Th. Asbest oder gestossenem Glase bei Kennedy[2]). In die Löcher der letzteren wird die wirksame Substanz so gebracht, dass guter Contact mit den Bleiplatten entsteht. Silvey[3]) legt auf die Platte, deren Löcher mit trockenem pulverisirten Bleioxyd gefüllt sind, ein nicht leitendes poröses Blech. Auf beide Seiten einer mit weiten runden Oeffnungen versehenen Metallplatte legt Rooney[4]) Deckplatten, deren Löcher concentrisch über denen der Mittelplatte liegen, aber kleiner sind. Beiderseits mit durchlochten dünnen Ebonitwänden sind auch die Platten Rosenthal's und Doubleday's[5]) versehen, die aus gewellten durchlöcherten Bleiblechen bestehen.

In den Löchern angebrachte Nadeln sollen nach King[6]) die active Masse festhalten.

C. A. Smith[7]) presst die active Masse in durchlöcherte Scheiben oder flache Stücke aus Blei ein und verbindet letztere zu einer Platte. In die grossen Löcher einer aus antimonhaltigem Blei hergestellten positiven

---

[1]) D. P. 45992. — [2]) Lum. él. (1891) 46, 380. — [3]) A. P. 500622, 504370. — [4]) A. P. 543055, 549028, 549079/1895. — [5]) E. P. 14250/1892. — [6]) E. P. 24127/1892. — [7]) A. P. 507463/1893.

Platte schiebt Rhodin[1]) Spiralen aus dünnen, beiderseits gewellten Bleiplatten ein und hält sie durch Umbördelung ihrer Enden fest. Die Zwischenräume der Spirale werden mit activer Masse gefüllt.

Sorley und Pumpelly[2]) schneiden in massive Platten Spalte ein.

Sehr grosse Verbreitung hat der von der Electrical Power Storage Company (jetzt Foreign and Colonial Electrical Power Storage Comp.) fabricirte Akkumulator von Faure-Sellon-Volckmar[3]) gefunden. Die vorher (S. 212) erläuterte Gitterconstruction[4]) gewährleistet einen guten Contact der activen Masse mit der Gitterwandung und hindert ihr Herausfallen. Bei längerem Gebrauch tritt dieser aber in Folge der Ausdehnung der Füllmasse doch ein. In die positiven Gitter wird eine Paste aus Mennige (auch im Gemische mit etwas Bleisuperoxyd) und Schwefelsäure, in die negativen eine aus Bleiglätte, Mennige und Schwefelsäure oder Magnesiumsulfatlösung eingeschmiert. Nach langsamem Trocknen werden die positiven Platten gegenüber Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure durch einen starken Strom 48 St. lang, die negativen ebenso 24 St. lang formirt. Dann werden sie getrocknet, mit ihren Fahnen an horizontale Bleistreifen angelöthet und harkenförmig so ineinander gesetzt, dass von den negativen Platten eine mehr als von den positiven vorhanden ist. Um die Berührung der Platten zu verhindern, kratzt man aus einigen Oeffnungen der negativen Gitter die

[1]) E. P. 8728/1895. — [2]) A. P. 467522/1894. — [3]) Elektrot. Zeitschr. 1886, 401. — [4]) Neuerdings giebt Sellon auch Gitter an, auf deren beiden Seiten die Rippen gegen einander versetzt sind; E. P. 1460/1889.

active Masse wieder heraus und klemmt Kautschukpflöcke ein, oder man legt um die Platten Gummiringe oder trennt sie durch Glas- oder Hartgummistäbe. Gegen die beiden äusseren negativen Platten legt man zwei dicke Glastafeln, vereinigt dann Alles durch Ueberziehen zweier starker Gummibänder und setzt die Platten auf zwei Glasprismen in die Zelle ein. Da aus den positiven Platten die Masse zu leicht herausfiel, wurden bald als solche den Tudor'schen ähnliche verwendet. Eine empfehlenswerthe Art der Montage und der Isolirung der Platten beschreibt King [1]).

Prüfungen dieser Zellen rühren her von der Wiener Ausstellungscommission [2]), von Zacharias [3]), Rühlmann [4]), Kohlrausch [5]) und Ayrton [6]). Letzterer untersuchte 20 Zellen der Type von 1888. Jede Zelle, die brutto 27·106 kg wiegt, enthält 2 positive Platten von 5·22 kg und 3 negative von 7·76 kg Gewicht. Die wichtigsten Resultate giebt die Tabelle auf S. 252.

Standen also die Zellen einige Zeit geladen, so konnte der frühere Nutzeffect erst nach wiederholtem Laden und Entladen wieder erreicht werden. Die Capacität leidet durch solche Pausen in Bezug auf A.-St. und Energie dauernd. Die Temperatur wächst bei der Ladung und fällt bei der Entladung, und zwar um etwa 0·7—1·3 Grad. Der Widerstand betrug bei der normalen Ladestromstärke von 9 A. im Mittel 0·0045 O., bei 10 A. Entladestromstärke 0·0038 O.

---

[1]) E. P. 18809/1894. — [2]) Zeitschr. Ver. d. Ing. (1885) 29, 584. — [3]) Elektrot. Zeitschr. 1886, 184. — [4]) Elektrot. Zeitschr. 1886, 404. — [5]) Elektrot. Zeitschr. 1887, 228. — [6]) J. Inst. Electr. Eng. 1890, 539, 683, 690, 724; Elektrot. Zeitschr. 1890, 496, 509, 520.

Entladung			Ladung			Wirkungsgr.	Nutz-effect	Bemerkungen
Dauer Stunden	Amp.-Stunden	Watt-St. pro Zelle	Dauer	Amp.-Stunden	Watt-St. pro Zelle	%	%	
10^{12} M.	101·9	201·7	11^{38} M.	104·5	230·7	97·2	84·1	normal
10	100	196	11^{31} M.	103·8	228·2	96·4	85·8	nach 10tägiger Ruhe länger form.
9^{8} M.	91	176·7	10^{45} M.	96·8	213·2	94·1	82·8	nach 12tägiger Ruhe länger *form.*
8^{24} M.	82·6	161·3	9^{36} M.	86·2	190·5	95·8	84·7	nach 16tägiger Ruhe formirt, bis norm.
5^{31} M.	53·3	104·1	6^{30} M	58·5	128·3	63·6[1])	56·4[1])	nach 16tägig. Ruhe Entladung und dann Ladung
7^{6} M.	76	149·5	8^{12} M.	78·3	173·5	97·1	86·3	bis zum Eintritt constant. Verhältn. formirt

[1]) Verhältniss der ersten Entladung nach der Ruhe zur letzten Ladung vor der Ruhe.

Bei neueren Plattenconstructionen des Electric Power Storage Co.[1]) tragen die Gitterstäbe nach auswärts gebogene Bleikrallen. Dadurch wird die active Masse sicher festgehalten und kann sich trotzdem ausdehnen. Das Gewicht der wirksamen Substanz kann viel grösser genommen werden als das des Trägers.

Philippart Frères vereinigen je eine positive und eine negative Volckmar'sche Platte durch einen Bügel aus Blei-Antimonlegirung, setzen zwischen nur positiven Platten in einem Gefässe 1 die negativen Platten dieser Paare, so dass ihre positiven in ein Gefäss 2 ragen und fahren so fort. Jarriant zerlegt die grosse Platte, die schon bei einer modificirten Form aus 4 kleineren besteht, durch je 2 horizontale und verticale Leisten in 9 Quadrate. Heinz[2]) gebraucht als Füllmasse ein Gemenge von Bleioxyd mit Bleiamalgam.

Ein dem Volckmar'schen ähnliches Gitter ist das der Märkischen Akkumulatorenwerke.

Etwas weniger keilförmige Rippen beim Volckmarschen Gitter will J. L. Huber[3]) anwenden. Gleichzeitig wird in der activen Masse jeder Oeffnung des Gitters noch ein 2 mm weites Loch angebracht. Dadurch erhält man eine grössere wirksame Elektrodenoberfläche und erzielt eine gute Circulation des Elektrolyten, während gleichzeitig das Gewicht des Akkumulators vermindert wird. Dagegen fällt die active Masse ziemlich reichlich ab.

R. Weber[4]) fand bei einem derartigen Akkumulator, der 10·5 kg wog, 5 positive und 6 negative Platten

---

[1]) Industries (1898) 14, 115; El. Rev. 32, 133. — [2]) F. P. 181196. — [3]) Zeitschr. El. 1890, 393. — [4]) Elektrot. Zeitschr. 1890, 219.

vom Gesammtgewichte 6 kg enthielt und mit 13 A. normal geladen und entladen werden sollte, bei normaler Behandlung einen Spannungsabfall von 4—7% und einen mittleren Wirkungsgrad von 97% A.-St. Bei abnormen Entladungen mit Strömen bis zu 100 A. fielen etwa 200 g activer Masse ab, ohne dass die Platten unbrauchbar wurden. Die Capacität blieb ziemlich normal (16·17 A.-St. pro Kilogramm Plattengewicht).

Bei dieser und einigen anderen Typen, deren Capacitäten zwischen 80 und 227 A.-St. lagen, fand Kopp[1]) folgende Zahlen:

Type	Güteverhältniss		1 kg Plattengew. giebt	
	Amp.-Stunden	Watt-Stunden	Amp.-Stunden	Watt-Stunden
Oerlikon, flüss. Elektrolyt	92·2	80·6	8·8	17·4
Oerlikon, gelatinöser Elektrolyt . . .	83·8	72·4	7·9	14·8
Huber	92·5	80·7	12·7	25·1
Julien	90·9	80·2	11·3	22·4
Tudor	92·6	83·7	3·4	6·7

Auf 1 kg Plattengewicht entfällt nach Dufour[2]) eine Capacität von

[1]) Lum él. (1890) 37, 51, 178, 222; El. Echo 1890, 400. — [2]) El. Eng. London (1892) 9, 251.

14·6 A.-St. beim Akkum. v. Huber (hergest. zu Marly),
11·2 » » » » Farbaky & Schenek,
7·2 » » » » Reckenzaun,
7 » » » der Electric Power Storage Co.

Die Akkumulatoren-Werke Germania[1]) in Berlin setzen die prismenförmigen Rippen mit ihrer Basis nur auf den Aussenseiten der Träger auf (siehe Fig. 50), sodass die active Masse auf der vorderen und hinteren

Fig. 50.

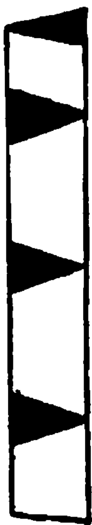
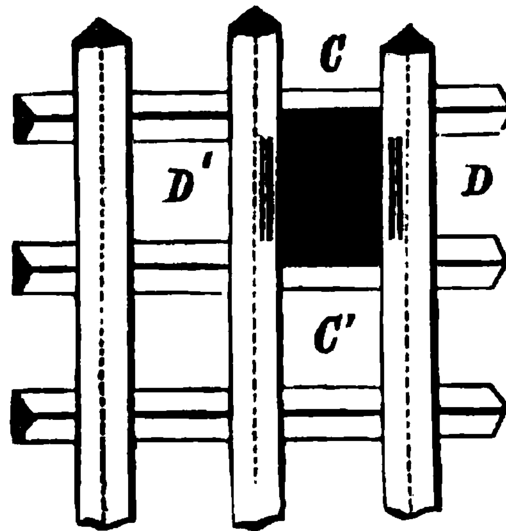


Fig. 51.



Seite nur von je zwei gegenüberliegenden Rippen gehalten wird (C und C^1, D und D^1 in Fig. 51). Durch diese Anordnung sollen die Massenstückchen sich nach beiden Seiten ausdehnen können, ohne herauszufallen. Denn während auf der Vorderseite nach den Scheiteln der Stäbe C und C^1, auf der Rückseite nach denen der Stäbe D und D^1 die Masse sich ausdehnen kann, wird sie durch die Basis der Prismen D und D^1 einerseits und C und C^1 andererseits gehalten. Die Maschen des Trägergitters sind nur 10 mm weit. Die Masse wird durch

[1]) D. P. 74752.

indifferente Zusätze porös und zugleich haltbar gemacht. Die Platten werden jetzt in Gefässe des Muskauer Hohlglas-Hüttenwerkes Raetsch & Comp. eingebaut, die im Boden oder dicht über ihm einen Tubus zum bequemen Ablassen des Schlammes besitzen.

Aehnlich dem Volckmar'schen Gitter ist das von Menges[1]), dessen Stäbe mit Rillen versehen sind. Die Maschinenfabrik Oerlikon verwendet für kurze Entladungszeiten 5 mm dicke Gitter mit sechseckigen Oeffnungen, für längere Entladungszeiten bis 8 mm dicke Dreieckgitter. Ein sehr festes Haften der activen Masse will L. Somzée[2]) dadurch erzielen, dass er jede Gitteröffnung durch eine durchlöcherte dünne Mittelwand in eine vordere und eine hintere Hälfte theilt und dann von beiden Seiten den Mennigebrei gegen die Wand presst. Die Platten haben den Erwartungen nicht entsprochen.

Denselben Zweck will Barber-Starkey[3]) bei Akkumulatoren, die für Fahrzeuge bestimmt sind, dadurch erreichen, dass er mit dem Elektrolyten ein Gemisch von Sägespänen und gebranntem Gyps tränkt und diese Masse zwischen die Platten bringt.

Ein Uebelstand der meisten Gitterplatten besteht darin, dass die positive Masse nicht Raum genug zum Ausdehnen hat, also leicht die Stäbe des Gitters verkrümmt oder gar auseinander sprengt. Dies wollen Far- [illegible] Schenek[4]) dadurch vermeiden, dass sie die [illegible]gen durch mehrere ringförmige, sich schnei-

[illegible]10771/1887. — [2]) D. P. 28759/1888. — [3]) Elektrot. Zeitschr. 1890, [illegible]t. Schenek, Construction und Wirkungsweise der Akkumulatoren, [illegible]est 1890.

dende Bleistreifen ausfüllen und die dadurch entstehenden 6 Doppelsegmente frei von activer Masse lassen. Letztere ist porös und besteht aus einem mit 10—15% Schwefelsäure angerührten Gemisch von Bleiglätte mit 5% grobem Bimssteinpulver für die negativen Platten, aus einem solchen von 47·5% Mennige, 47·5% Bleiglätte und 5% Koksstücken von 1—1½ mm Durchmesser für die positiven Platten.

Mit dieser schwach feuchten Paste werden die gothischen Gitter gefüllt, halb trocknen gelassen, von der überschüssigen Masse befreit, an der Luft gänzlich getrocknet, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, wieder getrocknet, 10—12 Stunden nochmals in Schwefelsäure gestellt und endgiltig getrocknet. Die fertigen Platten kommen, durch paraffinirte Holzstäbe getrennt, in Holzkästen, die mit Blei ausgeschlagen und mit einem mit verschliessbarer Oeffnung versehenen Deckel bedeckt sind. Der Elektrolyt besteht, wie jetzt meistens, aus 30%iger Schwefelsäure.

Die an diesen Zellen von den Erfindern selbst[1]) und von A. v. Waltenhofen[2]) erhaltenen Resultate stimmen mit denen bei den Akkumulatoren der Electric Power Storage Comp. nahezu überein. Der Wirkungsgrad war rund 91% A.-St. und 78·5% W.-St. Der innere Widerstand stieg nicht über 0·001 O. Ein aus fünf positiven und sechs negativen Elektroden bestehender, dünnplattiger Akkumulator, hergestellt von Getz & Odendall in Baumgarten bei Wien, mit gothischem Gitter, von 15·5 kg Plattengewicht und der mittleren Capacität von 175 A.-St.

[1]) Dingl. (1885) 257, 357. — [2]) Zeitschr. El. 1886, 242.

lieferte A. v. Waltenhofen[1]) bei der Entladung mit 60·73 A., also 3·9 A. auf das Kilogramm Plattengewicht, in 2 Stunden 10 Minuten einen Spannungsabfall von 11% und gab 132 A.-St. und 261 W.-St. Schenek[2]) erhielt, wenn er die Ladung bis 2·33 V., die Entladung bis 1·9 V. Spannung trieb, folgende Zahlen:

Ladestromstärke A.	Entlade-stromstärke A.	Wirkungsgrad % A.-St.	Nutzeffect % W.-St.
12	16	91·52	82·71
25	25	90·80	76·17
50	50	89·68	73·00
75	75	87·45	70·47

Péral[3]) biegt bei seinen Gittern mit quadratischen Oeffnungen die Rippen nach innen um. Die gleichartigen Platten sind, ausser wie gewöhnlich ausserhalb des Elektrolyten, auch noch innerhalb desselben verbunden.

Bradbury & Stone[4]) bringen in die Gitteröffnungen gepresste Stäbchen aus activem Materiale ein und halten sie durch Umbiegen des unteren dünnen Bleirandes fest.

Stäbe von schwalbenschwanzförmigem Querschnitte haben die gegossenen Gitter von Jaquet frères[5]), gewellte Stäbe von V-förmigem Querschnitte die von Griffin[6]).

[1]) Zeitschr. El. 1887, 305. — [2]) Construction und Wirkungsweise der Akkumulatoren, Berlin u. Budapest 1890. — [3]) E. P. 8800/1890; Lum. él. (1890) 38, 279; El. Anz. 1890, 1579. — [4]) El. World (1891) 18, 98. — [5]) E. P. 18028/1889; Lum. él. (1890) 38, 619. — [6]) E. P. 8972/1891.

Um eine Drehung und Verbiegung des Gitters zu vermeiden und zugleich die Oberfläche der wirksamen Masse zu vergrössern, wellt Zettler[1]) die Stäbe oder versieht sie mit Vorsprüngen und bringt die active Masse in getrennten Körpern in die Gitteröffnungen oder umgiebt mit ihr die Kreuzungspunkte der Gitterstäbe.

Ein Gitter, das aus einzelnen durchbrochenen Stäben von der in Fig. 52 dargestellten Form besteht, verwenden H. & E. Headland[2]). Eine solche positive Elektrode von 2·25 kg Gewicht kann 2 Stunden lang mit 25 A. entladen werden.

Fig. 52.



Die Deformation der Gitter kann auch dadurch verhindert werden, dass der activen Masse Gelegenheit geboten wird, sich in sich selbst auszudehnen und zusammenzuziehen. Die Anwendung einer solchen, in sich zusammenhängenden Masse ist bei den beiden folgenden Constructionen von Doppelgittern angestrebt.

E. Correns[3]) verwendet Gitter (siehe Fig. 53 und 54) mit quadratischen Oeffnungen und nach innen abgeschrägten Stäben, die durch Stege oder für grössere Platten durch Längs- und Querrippen noch versteift werden. Zwei solcher Gitter werden, um eine halbe Quadratseite gegen einander versetzt, auf einander gelegt und dann an den Seiten verlöthet. Da die Gitter die

[1]) D. P. 63881/1891. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 1, 568. — [3]) D. P. 51031/1888; 52658/1889; 54371/1890.

Füllmasse vollstandig umstricken, kann letztere bei der Ausdehnung nicht heraustreten, sondern wird im Gegentheil fester zusammengepresst. An den Kreuzungsstellen

Fig. 53. Fig. 54.

der Gitterstabe werden neuerdings[1]) Stifte angebracht, sodass die Ansatze der einen Gitterhalfte mitten in die Oeffnungen der anderen ragen. Die Füllmasse erhalt einen Zusatz von löslichem Silicat, z. B. Wasserglas,[2])

[1]) D. P. 63433/1691. — [2]) So härtet auch W. P. Thompson die Masse, E. P. 16270 1891.

dessen Alkali durch Säure oder Ammoniumchlorid neutralisirt wird. Um die Erhärtung des Bleisilicats zu beschleunigen, wird noch Kalk, Magnesia oder Thonerde, zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein in Säure unlösliches oder ein in ein solches Oxyd übergehendes Metall zugegeben. Die jetzt von der Firma C. Wilhelm Kayser & Co. in Berlin NW. hergestellten Akkumulatoren besitzen grosse Capacität und Lebensdauer und bedeutende Widerstandskraft gegen Ueberbeanspruchungen. Der Spannungsabfall ist ziemlich gering. Ein ähnliches Doppelgitter verwendet Osburn [1]. Nach dem Einschmieren der Füllmasse werden die Ränder der einzelnen Quadratseiten noch übergedrückt. Die Herstellung des schwammförmigen Bleies für die Correns'schen Sammlerplatten ist schon auf S. 223 beschrieben worden.

Je 50 Correns- und Tudor-Zellen wurden von Heim, Kohlrausch, Peukert, Voller, Berner, Conz, Germershausen und Seifert [2]) untersucht. Es zeigten:

	normale Capacität	Entladestrom	Oberfläche der posit. Platten einer Zelle
Correns-Zellen	924 A.-St.	154 A.	300 dm²
Tudor-Zellen	660 »	198 »	288 »

Im Ganzen wurde jede Art fünfmal geladen und entladen, einige Male mit normalen, einige Male mit höheren Stromstärken. Aus allen Versuchen ergab sich als mittleres Güteverhältniss:

---

[1]) A. P. 418140. — [2]) El. Anz. 1891, 1232.

	A.-St.	W.-St.
Correns-Zellen	93·0%	81·5%
Tudor-Zellen	87·5%	68·8%

Das Güteverhältniss bei verschiedenen Beanspruchungen war folgendes:

Zellen von	Entladestrom A.	Ladestrom A.	Güteverhältniss in % A.-St.	Güteverhältniss in % W.-St.
Correns	155	155	97·3	87·5
	315	315	92·8	78·8
Tudor	153	137	91·6	76·2
	300	300	88·2	65·2

Die mittlere Spannung betrug bei normaler Beanspruchung

	bei der Entladung	bei der Ladung
für die Correns-Zellen . .	1·98	2·20
für die Tudor-Zellen . . .	1·93	2·31

Dieselben Vorzüge wie das Correns'sche Gitter weist das von Gottfr. Hagen[1]) auf. Es ist dem ersteren sehr ähnlich, nur sind die einzelnen Gitter nicht gegen einander verschoben, sondern die Kreuzungspunkte der Stäbe liegen über einander (siehe Fig. 55 und 56) und sind durch 2—4 mm lange Querstege mit einander verbunden. Die Menge der Füllmasse ist bei diesen von den Kölner

[1]) D. P. 52880/1889.

Akkumulatorenwerken Gottfr. Hagen in Kalk bei Köln in den Handel gebrachten Akkumulatoren sehr gross.

Fig. 55.

Sie beträgt für stationäre Batterien ungefähr ebenso viel wie das Gittergewicht, für transportable Zellen ungefähr 60% desselben.

Fig. 56.



Die aus zwei Gittern mit quadratischen, nach innen weiter werdenden Löchern zusammengesetzten Platten

Riker's[1]) werden durch Bleilappen zusammengehalten. Hough und March[2]) verlöthen zwei gitterartige Rahmen mit dem übergreifenden Rande einer dazwischen stehenden Platte. Der Querschnitt der Gitterstäbe ist trapezförmig; die breitere Basis steht nach aussen. Durch diese Construction soll ein Werfen der Rahmen vermieden werden. Die Rahmen werden mit einem trockenen Gemische aus Bleiglätte und einem Bindesalz gefüllt, unter Zwischenfügen von Filzplatten zusammengeklemmt und zur Erhärtung der eingetragenen Masse in Wasser gelegt. Hess[3]) legt zu beiden Seiten des Gitters durchlochte Metallplatten, die auf der Aussenseite und in den Löchern mit einem Gemische aus Quarzsand und einem Bindemittel bedeckt sind, Philippart[4]) sehr feine und vielfach durchlöcherte Celluloidblätter.[5]) Damit sind auch die Platten Bersey's[6]) umhüllt, die aus zwei aussen zusammengelötheten Gittern mit achteckigen Stäben bestehen. Die Bewegung der Platten wird durch Holzrahmen, die auf lufterfüllten Kautschukschläuchen stehen, verhindert. Doppelgitter verwendet ferner Barrett[7]).

Eine Anzahl Gitter verbindet Woolf[8]) so zu einer Platte, dass sich die Gitteröffnungen durch die aufgepresste Masse fortsetzen.

Mehrere Metallblätter trennt Arnold[9]) durch Zwischenlagen schmaler Metallstreifen.

---

[1]) Lum. él. (1890) 37, 133. — [2]) E. P. 3731/1893. — [3]) D. P. 82956; A. P. 525017 u. 525018/1894. — [4]) A. P. 425902. — [5]) Solche bringt z. B. die Deutsche Celluloid-Fabrik A.-G. in Leipzig-Plagwitz in den Handel. — [6]) E. P. 475/1896. — [7]) A. P. 445872. — [8]) A. P. 440216. — [9]) A. P. 489115.

Kornblüh[1]) presst die Mennigepaste in Bleidrahtnetze ein. Eine 6 mm starke Platte wiegt 3 kg. Bradbury und Stone[2]) bilden aus Metallstreifen ein Geflecht mit engen Zwischenräumen. Zwei Netze oder Gitter vereinigen Beyer und Hagen[3]) durch Verbindungsstücke und einen Rahmen zu einer Platte. An die Stäbe eines grobmaschigen Gitters löthet van den Kerckhove[4]) kleinere Platten an. Rostförmige Gitter aus dreiseitigen, prismatischen Stäben, von denen die scharfe Kante des einen immer auf der Basis des darunter liegenden ruht, verwendet Ch. F. Winkler. Der Elektrolyt ist ein gelatinöses Gemisch aus Natriumsilicat, Schwefelsäure und Ammoniumsulfat.[5]) Der Wirkungsgrad dieses Akkumulators soll 93 % A.-St., der Spannungsabfall 11 % sein. Zwei sich schneidende Systeme von dreikantigen Stäben, die so angeordnet sind, dass deren Basen einander gegenüberliegen, schliesst Hartung[6]) in einen Bleirahmen ein.

Rostförmige Gitter versieht Griscom[7]) noch durch Kochen in 2 %iger Ammoniumnitratlösung mit muschelförmigen Vertiefungen, in die active Masse kommt.

Zur Verstärkung von Gittern oder anderen Trägern versieht sie Heil[8]) mit Einlagen von nicht wirksamer Masse.

Kugeln aus Schwammblei ordnen Duffek und Holub[9]) so auf einer Platte an, dass sie sich berühren. Die Zwischenräume werden mit Blei ausgegossen. Die Platte wird so weit abgehobelt, dass nur ein Netz-

---

1) Elektrot. Zeitschr. (1883) 4, 419. — 2) A. P. 441818. — 3) E. P. 11528/1889. — 4) D. P. 64112/1891. — 5) A. P. 471590. — 6) E. P. 5844/1893. — 7) A. P. 487834. — 8) A. P. 523892 1894. — 9) E. P. 6652/1894; D. P. 83858.

werk aus Blei mit eingelagertem Schwammblei übrig bleibt.

Die in elastische, nichtleitende Gitter eingetragene Masse wollen van Emon und Poston[1]) durch nichtleitende Rippenkörper festhalten und gegen eine angelegte Metallplatte pressen.

Fig. 57.

H. Schmalhausen[2]) will das Hinausdrücken der Masse bei ihrer Ausdehnung aus den Gitteröffnungen dadurch vermeiden, dass er den Druck auf eine elastische Zwischenlage wirken lässt. Die Elektrodenplatten sind aus je zwei Trägern zusammengesetzt, die auf allen Seiten von einem Metallrahmen umgeben und durch eine Querrippe versteift sind. Die Träger sind durchbrochen von konisch verlaufenden Oeffnungen von quadratischem Querschnitt, deren weitere Oeffnung nach innen liegt. Rahmen und Querleiste ragen auf der inneren Seite jeder Platte etwas über die dazwischen liegenden Felder, die mit activer Masse gefüllt sind, hinaus, sodass beim Zusammenlegen der Träger zwischen ihnen ein Hohlraum entsteht, der leer bleibt oder mit einer elastischen, chemisch indifferenten Masse gefüllt wird. Bei der Ausdehnung der Masse wird sich der Druck nach innen richten, sodass die Masse nicht aus dem Trager herausgedrückt werden kann.

[1]) A. P 594656/1894. — [2]) G.-M. vom 18. Februar 1896.

Frankland[1]) formt die Bleioxyd-Schwefelsäure-Paste zu Cylindern, plattet diese zu Scheiben aus und umgiesst letztere, nachdem sie nebeneinander gelegt sind, mit Blei oder einer Blei-Antimonlegirung.

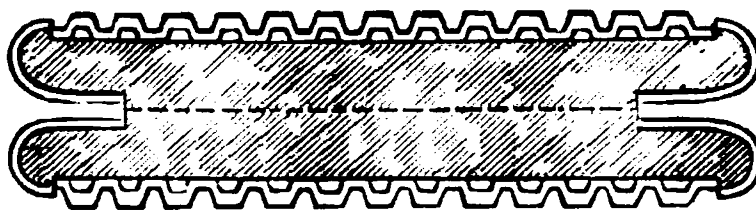
Aehnlich presst auch Jahr zuerst aus der Füllmasse trapezförmige Würfel *a* (siehe Fig. 57) von 20, beziehungsweise 22 mm Seitenlänge, befestigt sie mit dünnen Stiften *b* aus Blei in einer zweitheiligen Form und giesst die Zwischenräume mit Blei aus, sodass der Kern *K* 2 mm, die Rippen *R* 8 mm stark werden. Da die active Masse etwa 1 mm über das Blei hervorsteht, soll nach J. Zacharias die wirksame Oberfläche um 23% vermehrt werden. Die active Masse überwiegt das Blei etwas. Die Stromdichte auf das Quadratcentimeter Anodenoberfläche soll bei der Entladung 0·695 A., bei der Ladung 0·8 A. betragen, die Capacität pro Kilogramm Plattengewicht für die Entladung 8·44 W.-St., das Güteverhältniss 97·5% A.-St., der Nutzeffect 89·3% W.-St.

[1]) Elektrot. Zeitschr. 1887, 508.

d) Wirksame Masse in Behältern.

A. Reckenzaun stellt durch Aufbiegen dünner Bleistreifen, die in zwei oder mehr Lagen über einander liegen, kleine Kästen her, die mit activer Masse gefüllt und dann an den Kanten gebördelt werden (siehe Fig. 58).

Fig. 58.



Zwei solcher Kästen werden mit der Oeffnung auf einander gelegt und durch Zusammenpressen und Umlegen von Gummibändern zusammengehalten. Die so erhaltenen langen schmalen Streifen werden durchlocht und zu mehreren auf einer gemeinsamen Trägerplatte befestigt. Die Akkumulatoren ergeben nach A. v. Waltenhofen[1]) ein Güteverhältniss von 89·3% A.-St. und einen Nutzeffect von 80·85% W.-St. In die Höhlungen von Rinnen aus Metall, die horizontal in einem Rahmen befestigt sind, trägt Winkler[2]) die Füllmasse ein.

[1]) Centralbl. El. 1888, 158. — [2]) El. Eng. N.-Y. 12, 108; Elektr. Zeitschr. 1891, 453.

Ch. J. Hartmann[1]) bildet Behälter für die active Masse aus entsprechend gefalteten dünnen Bleiblechen, die mit pyramidenförmigen, abwechselnd nach oben und unten gerichteten, durchlöcherten Einpressungen versehen sind. Hauser[2]) besetzt seine horizontalen Platten mit oben offenen Zellen. Ebenso verfährt Osburn[3]) bei senkrechten Platten, indem er von den daran befestigten Rippen oder Stäben je zwei zu einander biegt. Eine Reihe quadratischer Kammern erhalten Berndt & Co.[4]) dadurch, dass sie in schmale, nach Art der Khotinsky'schen mit Rippen versehene Elektrodenstreifen von der hohen Kante aus bis zur halben Tiefe Einschnitte von der Breite der Plattendicke machen und dann die Streifen fachartig in einander fügen. In diese negativen Kammern kommen isolirt die Anoden. Diese bestehen aus Schalen, die über einander an einem Stabe angebracht und mit activer Masse gefüllt sind.

Kookogey[5]) falzt die Ränder eines grösseren, vielfach durchlochten Bleibleches um die eines ebensolchen kleineren herum, oder er[6]) löthet auf beide Seiten eines steifen Metallrahmens eine durchlöcherte Bleiplatte fest.

Im »New-Era-Accumulator« [7]) sind die Ränder zweier durchlochter Bleibleche, in die halbkugelige Vertiefungen eingedrückt sind, zusammengepresst. Roberts[8]) setzt aus zwei **X**-förmig durchlochten Platten Kästen zusammen.

---

[1]) D. P. 56171/1890. — [2]) E. P. 14702/1891. — [3]) A. P. 490758. — [4]) D. P. 66345. — [5]) A. P. 422533. — [6]) A. P. 482672. — [7]) El. World (1891) 17, 195. — [8]) E. P. 1425/1891.

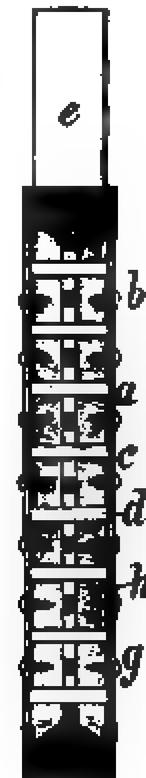
Usher[1]) hüllt die active Masse in Bleifolie ein. Mehrere solcher kleineren schmalen Platten bilden eine Elektrode, die, ebenso wie hölzerne Trennblätter, von nach innen gegen einander geneigten Flanschen biegsamer Rahmengestelle gehalten werden. Aus cylindrischen oder rechteckigen Bleikästen mit durchlochten Wandungen stellt Tommasi[2]) die Elektroden her, die in Steingutgefässen auf isolirenden Leisten stehen. Die Akkumulatoren zeigen bei geringem Gewichte wegen der grossen Menge activer Masse (2·1 Th. auf 1 Th. Blei) sehr hohe Capacität (14·8 A.-St. für 1 kg Plattengewicht). Als Ladestrom kann man 5—6 A. pro 1 kg, als Entladestrom 1—4 A. nehmen, wenn die Spannung nicht unter 1·7 V. gesunken ist. Der Wirkungsgrad soll 95% A.-St., der Nutzeffect 80% W.-St. betragen. Auch Rhett[3]) verwendet schmale durchlöcherte Kästen. Bain[4]) bringt in solche Behälter abwechselnde Schichten von wirksamer Substanz und Kohle. Pitkin und Holden[5]) verbinden eine Anzahl trogartiger, mit Rippen versehener und mit activer Masse gefüllter Barren durch einen Metallrahmen zu einer Platte. Knowles[6]) versieht seine mehr langen als breiten Kästen, deren Längsseiten innen gefurcht oder ausgehöhlt sind, der Länge nach mit einer beiderseits ebenso gestalteten Mittelwand. Alle Wände sind eng durchlöchert. Oder er[7]) verbindet einzelne mit Masse gefüllte Zellen durch Streifen. Oder er[8]) baut die Platten aus sehr schmalen Trögen auf, von denen jeder mit einem Vorsprunge in eine entsprechende Vertiefung des darüber

[1]) A. P. 480883—480887; E. P. 14813—14816/1892. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 651; (1892) 13, 687; Lum. él. 1891, 234. — [3]) A. P. 528445/1894. — [4]) A. P. 444969. — [5]) E. P. 4384/1890. — [6]) A. P. 482979. — [7]) A. P. 483562. — [8]) A. P. 483563.

stehenden passt. Sleicher und Mosher[1]) befestigen in Isolirrahmen quer Tröge von V-förmigem Querschnitte. Hough und March[2]) bringen in einen Metallrahmen zwei Reihen horizontal liegender Tröge von trapezförmigem Querschnitte so an, dass ihre breiten Boden nach der Mitte zeigen.

Fig. 59

Fig. 60.



Wershoven[3]) (Bleiwerk Neumühl, Morian & Cie.), der zuerst nachgewiesen hat, dass die positiven und negativen Träger abweichende Construction haben müssen, giebt nur der Anode taschenartige Gestalt. Sie besteht aus zwei Gittern. Die Zwischenräume zwischen den Rippen *a* und *b* (siehe Fig. 59 und 60) sind mit durch-

[1]) E. P. 6118/1892 — [2]) E. P. 3734/1893. — [3]) D. P. 9925/1878, 68880/1892, 79855/1894; G.-M. 300[4], 19159, 30118, 31154.

lochten Blechen *c* geschlossen, die Gitter an den Kreuzungspunkten *g* der Rippen durch Bolzen verbunden. Da die active Masse nur an den Durchlochungen *d* der

Fig. 61.

Taschen mit der Saure in Berührung tritt, kann sie nicht abbröckeln. Sie wird noch dadurch besser ausgenutzt,

Fig. 62.



dass zwischen die beiden Gitter eine Mittelplatte *e* eingeschoben wird, die ausser von dem massiven Rahmen *f* von der Füllmasse *h* vollständig umschlossen ist. Die Kathode (siehe Fig 61 und 62) besteht aus einem eng-

maschigen Gitter, dessen verticale, zur besseren Befestigung der Füllmasse *c* noch mit seitlichen Ansätzen *d* versehenen Rippen *a* die Oberfläche *b* schiefwinklig schneiden. Die Füllmasse wird mit den Rippen metallisch durch eine galvanisch hergestellte poröse Schutzdecke *e* zwischen den Gitterstäben verbunden. Da bei der Isolirung der Platten von einander durch mehr als zwei Röhren die freie Circulation des Elektrolyten gehindert wird,

Fig. 63.

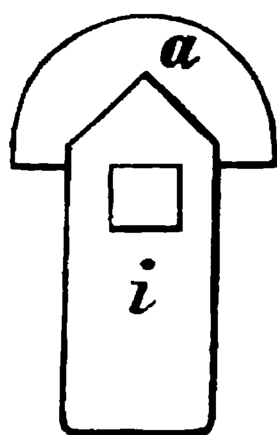
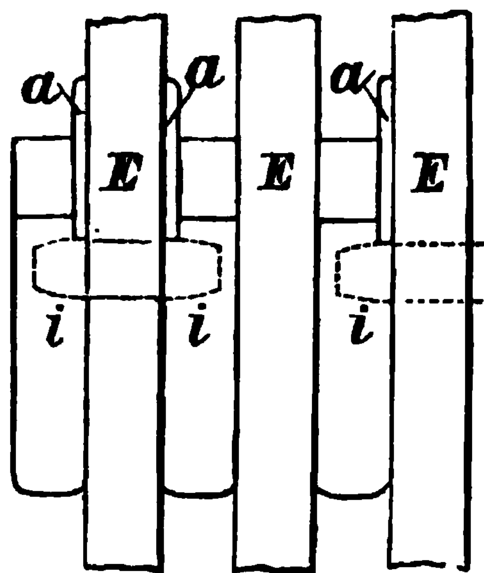


Fig. 64.



Fig. 65.



geschieht sie durch besondere, oben dachförmig abgeschrägte und von einem Plättchen *a* (siehe Fig. 63 und 64) überlagerte Körper *i*. Fig. 65 zeigt die Anordnung einer Isolirung zwischen zwei Elektrodenplatten E.

Mit konischen Stacheln versieht Barbier[1]) einen aus zwei durchlöcherten Bleischalen bestehenden Kasten auf den Innenflächen. In einer mit leicht erhärtendem Gummi, Harzen etc. gefüllten flachen Pfanne befestigt Usher[2]) die Elektroden. Diese bestehen aus haken- oder kammförmigen Metallrahmen. Die verticalen Stäbe haben

[1]) A. P. 500978, 502648, 521970/1894; F. P. 221204. — [2]) E. P. 22311 u. 22312/1893.

entweder Nuthen und Ansätze oder sind korkzieherartig gewunden. Zwischen sie wird die active Masse gebracht. Dann bedeckt man die Rahmen beiderseits mit Platten aus Holz oder sonstigem porösen Materiale. Auch Ford[1]) und Moskowitz[2]) füllen die active Masse in horizontal über einander liegende flache Näpfe oder Pfannen.

Mehrere auf einander liegende gewellte durchlochte Platten vereinigt Elieson[3]) so, dass die gleichlaufenden Wellen zweier Platten die der dazwischen liegenden dritten rechtwinklig kreuzen.

Somzée[4]) bildet einen Kasten mit innerer Wandung aus engmaschigem, mit äusserer aus weitmaschigem Bleidrahtnetz und bringt in den Raum zwischen den Wandungen die active Masse. Beide Netze werden durch angelöthete Stäbe festgehalten.

Poston[5]) legt an die Gefässwand einc Metallplatte als Stromzuleitung, dagegen positive active Masse. An diese wird eine poröse metallische oder nicht metallische Scheidewand gestellt. Dann folgt der Elektrolyt, wieder eine poröse Platte, negative active Masse, eine Metallplatte, positive active Masse u. s. f., bis eine hinter der letzten negativen Masse stehende Metallplatte sich gegen die andere Gefässwand legt. Billige und dauerhafte Elektroden will G. E. Hatch[6]) dadurch erhalten, dass er poröse, nicht leitende Platten auf beiden Seiten mit Riffelungen oder Höhlungen versieht, die gegen einander versetzt sind, diese mit dem activen Materiale umgibt und beiderseits von dünnen massiven Bleiplatten kastenartig umschliessen lässt. Wi ist jedenfalls ziemlich

[1]) A. P. 534603/1895. — [2]) A. P. 549649/1895. — [3]) A. P. 519602/1894. — [4]) D. P. 22781/1882. — [5]) A. P. 528740/1894. — [6]) D. P. 57195/1890.

gross. Ch. Bright füllt beide Abtheilungen einer Zelle, die durch eine poröse Wand geschieden werden, mit körnigem Bleisuperoxyd und stellt Bleiplatten hinein. Eaton[1]) mengt die Füllmasse mit Bleispänen, verfährt aber sonst ähnlich. Zwei nahe bei einander stehende Scheidewände schlägt Schmalhans[2]) vor. Aus getrennten porösen Gefässen oder Säcken, die mit Mennige, beziehungsweise Glätte gefüllt sind und Bleiplatten als Stromzuleiter haben, bildet Kingzeff[3]) die Elektroden. Auch der Akkumulator Ricchi's[4]) hat eine poröse Zelle. Mischungen von Bleioxyd mit porösen Kohlenstücken, die mit Stromzuleitungen versehen sind, trennt Gandini[5]) durch dünne poröse Scheidewände.

Aus Kautschuk, Ebonit, Fibrolithoid, vulcanisirter Faser oder ähnlichen Stoffen stellen Oblasser und Theryc[6]) Taschen mit siebartig gelochten Seitenwänden her, bringen active Masse hinein und verbinden sie mit den Wänden der Tasche und dem darin befindlichen Leiter durch schwachen, gleichmässigen hydraulischen Druck. Man kann auch die Masse in angesäuertem Wasser vertheilen und durch Rühren von aussen durch die Löcher der Seitenwände in die Tasche hineintreiben. Die hauptsächlich für Tractionszwecke bestimmten Akkumulatoren werden von The International Electric Storage Ltd. in London fabricirt. Bei einer ähnlichen Taschenelektrode, die sich besonders zur Herstellung von Hochspannungsakkumulatoren eignet, befindet sich nach von Kowalski[7]) in dem durchlöcherten Celluloidbe-

[1]) El. Eng. N.-Y. (1891) 11, 325. — [2]) E. P. 9541/1892. — [3]) Lum. él. 1890, 558. — [4]) L'Elettricità 1890, 167. — [5]) E. P. 5021/1891. — [6]) D. P. 75349/1892; E. P. 19242/1892; A. P. 500978, 502643; F. P. 221204. — [7]) Zeitschr. Elektroch. 1895, 2.

hälter möglichst säurefester Papierstoff eingebettet. Die Füllung besteht aus einem Gemenge von Blei- und Antimonoxyden, die Stromzuleitung aus Blei mit Antimon. Die Masse wird durch eintägiges Einstellen in eine Flüssigkeit compact gemacht. Die Capacität der Elektrode wird pro Kilogramm Platte durch mehrmaliges Formiren mit 3 A. 20 A.-St., durch 8tägiges Formiren 25—27 A.-St. Der Akkumulator, dessen Güteverhältniss allerdings nur 78 bis 82% erreicht, kann ziemlich stark beansprucht werden und hält Erschütterungen sehr gut aus. Er wird von der Societé Germano-Suisse de l'accumulateur et des procédés Theryc-Oblasser in Freiburg in der Schweiz hauptsächlich zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen hergestellt. Durchlöcherte, mit activer Masse gefüllte Kästen aus Ebonit oder Celluloid verwenden auch Mc. Dougall, Adams und Smith[1]). Die stromzuführende Bleiplatte hat beiderseits ausgebogene Laschen, die sich an die Kastenwände legen. Wird die Hülle aus einem elastischen Sacke gebildet,[2]) so wird die active Masse gut auf das Gerippe gedrückt. Bei der Elektrode von Faure und King[3]) ist die active Masse von den durchlöcherten Ebonit- oder Celluloidwänden durch eine Schicht Asbestmasse, die gallertartige Kieselsäure enthält, getrennt.

Wardwell[4]) schliesst die Füllmasse in cylindrische Kapseln ein, die an dem einen Ende offen sind, an dem anderen einen durchlöcherten Boden besitzen, steckt die Kapseln mit dem offenen Ende in am Boden durchlöcherte Höhlungen einer Platte und hält sie durch Umwalzen der Ränder der Vertiefungen fest. Die Kap-

---

1) E. P. 7657/1895; A. P. 537474. — 2) A. P. 537475/1895. — 3) A. P. 552425. — 4) A. P. 424152.

seln können auch quadratisch sein und einen durchbrochenen Deckel haben.[1]) Ch. D. P. Gibson[2]) presst die in Löcher der Bleiplatte eingeschobenen, mit activer Masse gefüllten Kapseln breit und durchlöchert ihre Verschlussflächen. Der Construction wird bei geringem Gewichte grosse Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit nachgerühmt. Die Platten werden jetzt horizontal[3]) angeordnet. Aus durchlochten Bechern, die mit activer Masse gefüllt sind, und Diaphragmen bilden Donaldson und Mc. Rae[4]) die Elektroden. Runzelige Bleibüchsen stellt Steanes[5]) mit hydraulischen Pressen dar.

Bei Philippart[6]) stecken konisch gestaltete Elektroden in einander. Sie werden erhalten durch Zusammenpressen dreier Schichten, nämlich aus Blei oder einem anderen Metalle, activer Masse im Gemenge mit poröser Substanz, durchlochtem Celluloid oder anderem Isolirmateriale. Raab und Bastians[7]) wollen in entsprechend gestalteten Elektroden die bei beschleunigtem Formiren nach Planté von den Platten abfallende active Substanz auffangen.

Washburn umgibt einen durchlöcherten Bleikasten mit einem mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten, füllt den Zwischenraum mit activer Substanz und setzt dieser negativen Elektrode als positive eine perforirte weitere und mehrere perforirte engere Metallröhren gegenüber, die sich in einem mit wirksamer Masse gefüllten porösen Kasten befinden. Innen sind die Röhren leer. Das Güteverhältniss des von der Ford-Washburn Store Elec-

---

[1]) A. P. 443556. — [2]) D. P. 45992/1888. — [3]) E. P. 2091/1890. — [4]) A. P. 494062. — [5]) E. P. 889/1891. — [6]) D. P. 49356/1889. — [7]) D. P. 70195.

tric Co.[1]) hergestellten Akkumulators beträgt nach Langley und Mabery[2]) 73—86% A.-St., der Nutzeffect 55—72% W.-St. Entladungen bis 1 V. und Erschütterungen schaden nicht. Mehrere durchlöcherte, unten geschlossene Hohlcylinder stellt Cochran[3]) in einander und füllt die Zwischenräume mit activer Substanz.

Canellirte Röhren aus Blei oder Bleilegirung ordnet Cheswright[4]) in einem Rahmen dicht neben einander an und stellt durch Ausstreichen der Zwischenräume mit Füllmasse eine ebene Platte her. Barrier, Tourville und Godeau[5]) drehen in 30 cm hohe Bleicylinder rund herum 1—2 mm breite und etwas tiefere Nuten in 1 mm Abstand von einander ein und füllen sie mit Bleiglätte, die mit Syrup, Glycerin oder dergleichen angerieben ist. Durch Ineinanderstellen von 4 solchen Cylindern entsteht der »Elektrodock« genannte Akkumulator. In gerade oder spiralförmige Furchen, die sich innen und aussen an Bleiröhren befinden, die durch emaillirte Eisenstäbe versteift sind, presst Ler[6]) die active Masse ein. Bartholomew[7]) verwendet Röhren, in denen Rohrfutter durch nach innen vorspringende Erhöhungen oder Beulen festgehalten werden. Headland[8]) füllt hohle durchlöcherte Stangen oder Stäbe so mit activer Masse, dass sie in die Löcher dringt und mit den Aussenflächen der Behälter abschneidet. Aehnlich ist die Elektrode Liardet's[9]). In neben einander gestellte, der Länge nach aufgeschlitzte durchlöcherte Bleiröhren bringt Ernst[10]) die wirksame

[1]) El. Eng. N.-Y. (1892) 13, 567. — [2]) El. Eng. N.-Y. (1893) 16, 42. — [3]) A. P. 434376. — [4]) E. P. 2360/1891. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1883) 4, 419. — [6]) Lum él. (1892) 46, 378. — [7]) A. P. 493007. — [8]) E. P. 15120/1892. — [9]) E. P 14847/1894. — [10]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 454.

Substanz. Mischt man sie mit porösen, elastischen Materialien, wie z. B. Asbest, so wird sie fest gegen die Röhrenwände gepresst, wenn die Poren sich mit Flüssigkeit füllen.[1]) Die Röhren können auch[2]) quadratische Löcher haben und so mit activer Masse gefüllt werden, dass in der Mitte ein Längscanal bleibt. Foote[3]) biegt die mit activer Masse gefüllten durchlöcherten Röhren zickzackförmig hin und her und presst sie zu einer Platte. Whittier[4]) webt oder flicht sie aus Bleidraht. In einen aus Wellblech oder Stäben gebildeten Hohlcylinder, der als Kathode dient, setzt Peyrusson[5]) die Anode ein, die aus verticalen, an einem centralen Metallstabe zwischen zwei Horizontalplatten befestigten Metallblättern besteht. Der Akkumulator soll[6]) auf 1 kg Plattengewicht mehr als 10 A.-St. liefern. In ein durchlöchertes, mit Asbest ausgelegtes Bleirohr setzt Vandermissen[7]) central einen Bleistab ein, auf den abwechselnd Blei- und Bleioxydplatten aufgezogen sind.

---

[1]) El. Eng. N.-Y. (1891) 11, 158. — [2]) Lum. él. (1890) 41, 478. — [3]) A. P. 431341. — [4]) A. P. 436050. — [5]) A. P. 523371/1894. — [6]) Électricien [2] 5, 306; Elektrot. Zeitschr. 1893, 306. — [7]) E. P. 16702/1895.

e) Masseplatten.

Ganz aus activem Materiale bildet Currie[1]) die Platten. Sie werden mittelst Nuthen, in ganzer Grösse oder in vier quadratische Stücke getheilt,[2]) in einen Metallrahmen eingeschoben. Die Masseplatte von Paget[3]) ist von zwei dünnen durchlöcherten Metallplatten umschlossen. Mit Glaswolle umgiebt Morrison die Platten und senkt sie in ein durchlöchertes Kästchen aus nichtleitender Substanz.

Eine recht gute Stromzuführung für Masseplatten erreicht Pepper[4]) dadurch, dass er das active Material um eine mit radialen Streifen oder einem Sector versehene Axe zu Platten formt, die Axe wegschmilzt, zwei Platten mit den so entstandenen Oeffnungen auf einander legt und diese mit Letternmetall ausgiesst. Mit Blei- oder Platinstreifen durchzieht Cuttriss[5]) die eine Elektrode, welche die Gefässwandungen bedeckt. Die andere Elektrode ist ein mit wirksamer Masse bekleideter Bleikasten. Kitsee[6]) durchzieht die active Masse mit einem Metallband oder theilt sie in mehrere Stücke, zwischen denen sich Metallstreifen befinden. Der Rahmen der Platte ist aus Kautschuk oder ähnlichem Materiale.

---

[1]) A. P. 422504 u. 422505. — [2]) A. P. 444392. — [3]) A. P. 457555. — [4]) A. P. 434457. — [5]) E. P. 997/1889. — [6]) A. P. 443454—443457.

Hering[1]) presst für die positiven Platten Blöcke aus Bleioxyd, das mit einer Bleisalzlösung angemacht ist, befestigt sie auf Stromzuleitungsplatten und presst je zwei positive Elektroden durch Ueberziehen elastischer Bänder und durch Verschraubungen gegen eine negative, die aus Bleischwamm in Blockform hergestellt ist und in der Mitte ebenfalls eine Stromzuleitungsplatte besitzt. Der Akkumulator ist nicht schwer, aber jedenfalls Kurzschlüssen leicht ausgesetzt und dürfte einen grossen Widerstand besitzen.

Dasselbe gilt auch wohl von dem sehr ähnlichen »Atlas-Akkumulator« von Hering, Abakanowicz, d'Arsonval und Picou[2]), der in England viel von sich reden machte, weil ihm grosse Porosität der Masse und hohe Capacität nachgerühmt wurde, und von dem Aldrich's[3]), der die Stromzuführungsplatte lose in einen Schlitz des activen Blocks aufnimmt.

A. Tribe[4]) presst pulverförmiges Bleisuperoxyd in einen Rahmen, der drei Seiten aus Holz, Schiefer, Porzellan oder dergleichen, eine aus leitendem Materiale hat, und stellt diese Platte einer metallischen Bleiplatte gegenüber. Knowles[5]) sulfatisirt ein Gemisch aus 75% Mennige und 25% Bleiglätte vor der Benutzung zu Platten erst vollständig. Feste Platten will Müller[6]) durch Pressen eines Gemisches aus 3 Th. Retortengraphit und 1 Th. Bleioxyden herstellen. Sie werden durch Wände aus Hanf, Flachs, Asbest, Wolle, Glaswolle oder einem anderen Materiale, das durchlässig,

---

1) A. P. 429272—429274. — 2) El. Rev. 28, 207; Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 72, 120. — 3) A. P. 451445. — 4) D. P. 23817/1882. — 5) A. P. 538919/1895. — 6) D. P. 20833.

aber widerstandsfähig gegen den Elektrolyten und ein schlechter Leiter ist, getrennt. Zur Verringerung des Widerstandes empfiehlt es sich, diese Scheidewände spiral- oder zickzackförmig zu gestalten und zwischen sie obiges Graphit-Bleioxydgemenge zu füllen. Aehnlich stellen Grout, Jones und Sennet[1]) ihre Platten her. Sie mischen ein Bleioxyd oder -Salz mit Stärkemehl und eventuell noch anderen organischen Substanzen, rühren mit Wasser, Syrup, Oel oder dergleichen an, formen aus dieser Paste unter Zwischenlegen von Bleidrähten, die später zur Stromzuführung dienen, Platten, trocknen diese und erhitzen in Holzkohle oder Sand auf schwache Rothgluth. Die organische Substanz verkohlt und reducirt die Bleioxyde zu Metall.

Durch faseriges Material bindet Bristol[2]) die active Masse. Die Stromzuleitungen haben die Gestalt von Steinschrauben oder schwalbenschwanzförmigen Querschnitt. Mit Haaren oder Hartgummiwolle kneten Freund und Bristol[3]) die Bleioxyde zu einem steifen Brei. Die mit Einlage von mechanisch widerstandsfähigen Leitern versehenen Platten werden durch keilförmige oder federnde Stäbe aus nichtleitendem Materiale gegen die Wandungen schmaler Zellen gepresst. C. H. Weise[4]) bringt in die breiartige Masse Durchschussfäden aus Cellulose oder dergleichen, die nach dem Formiren an der Luft zerfallen (?) und dadurch Canäle für den Elektrolyten bilden. Sehr haltbar sind die von Aron[5]) angegebenen Platten. Zu ihrer Herstellung mischt er Bleiglätte

[1]) D. P. 21376. — [2]) A. P. 493817; E. P. 9851/1888. — [3]) D. P. 75152/1892. — [4]) D. P. 86211. — [5]) D. P. 21957/1882.

mit Collodium. Zur Vergrösserung der Haltbarkeit und der wirksamen Oberfläche wird noch Asbest zugegeben. Die Oxydation der Anode wird durch den bei der Ladung abgespaltenen Salpetersäurerest der Schiessbaumwolle begünstigt. Auch um Haltbarkeit zu erzielen, empfiehlt R. Langhans[1]), die active Masse mit einer Lösung von Kautschuk, Guttapercha oder Paraffin in Schwefelkohlenstoff, flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder dergleichen anzureiben, aus dieser Paste Platten zu formen und das Lösungsmittel dann verdunsten zu lassen. Auch Lütcke[2]) formt die Platten unter Zuhilfenahme von Kautschuklösung und überschüssigem Schwefel.

Cementhart werden die Platten nach Verdier[3]), wenn man Bleioxyde mit Pflanzenölen oder einer Mischung von Glycerin und Wasser zu einem dünnen Brei anmacht und an der Luft trocknen lässt. Die durchlochten Platten werden in einer Lösung von Natriumsulfat in einem Gemische von Glycerin und Wasser in Schwammplatten verwandelt. Diese werden in verdünnter Schwefelsäure zu Superoxydplatten formirt. Die Elektroden werden horizontal eingebaut. Die Platten mit je 400 m^2 grosser Oberfläche des neunplattigen Akkumulators wiegen 20 kg und haben ein Aufspeicherungsvermögen von 400 A.-St., die mit je 100 m^2 Oberfläche des elfplattigen wiegen 6 kg und haben eine Capacität von 125 A.-St. Nerville fand bei einem Sammler von 6·8 kg Gesammtgewicht und 2·4 kg Plattengewicht:

---

[1]) D. P. 45186/1888. — [2]) D. P. 70032. — [3]) El. Eng. London (1892) 10, 261.

	I. Ladung und Entladung	II. Ladung und Entladung	III. Ladung und Entladung
Ladestrom auf 1 kg Plattengewicht	1·0 A.	0·8 A.	0·8 A.
Hineingeladen	?	81·5 A.-St.	85·0 A.-St.
Entladestrom auf 1 kg Plattengew.	2·5 A.	1·0 A.	2·8 A.
Entnommen	77 A.-St.	67·5 A.-St.	58·5 A.-St.
Capacität auf 1 kg Plattengewicht	32·08 »	28·12 »	24·37 »

Spannungsabfall bei der Entladung von 2·0 auf 1·85 V.

Sehr poröse und doch widerstandsfähige Platten erhält Desruelles[1]), indem er ein Gemisch aus porösen unlöslichen Substanzen und Albumin zusammenknetet, presst, formt und dann durch Hitze das Eiweiss coagulirt. Er presst z. B. nach Sheet[2]) ein Gemenge aus 60 Th. Bleisuperoxyd, 40 Th. Graphit, 25 Th. pulverisirtem Porzellan und 10 Th. Eiweiss unter Druck zusammen, trocknet und erhitzt. Sehr feste Platten stellen Dannert und Zacharias[3]) mit Hilfe von Chromgallerte her.

Böse[4]) erhält Masseplatten durch Mischung von Bleioxyden mit Lösungen von Theerdestillationsrückständen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden sie in Schwefelsäure gebadet, wodurch sie cementhart werden. Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an einer Zelle aus 3 Platten, deren jede 0·5 kg wog, ergaben bei einer Entladung bis 1·8 V. für das positive Elektrodenkilo eine Capacität von 62 A.-St. und einen Wirkungsgrad von 91%. Die Akkumu-

---

[1]) D. P. 61620/1891; E. P. 4877/1891. — [2]) Lum. él. (1892) 43, 598. — [3]) D. P. 82798/1894. — [4]) D. P. 78865/1892; E. P. 11532/1892; über Constructionseinzelheiten vgl. G.-M. 8463, 16606, 30039, 31401, 38335.

latoren, von denen sehr viele in Deutschland zur Beleuchtung von Postwagen verwendet werden, sind zu empfehlen.

Durch Mischung von Bleioxyden mit Phenolen, Kresolen und ähnlichen Verbindungen stellt S. Hammacher[1]) Masseplatten her, die durch Bildung basischer Phenolate etc. erhärten. Sie besitzen eine gute Leitfähigkeit, denn die trockene positive active Masse zeigt durchschnittlich nur etwa 9 S.-E. Widerstand zwischen den parallelen Flächen eines Massewürfels von 1 m^3 Inhalt. Bei Entladungen von 1 A. auf 1 m^2 positiver Plattenoberfläche setzt die Spannungscurve bei 2·2 bis 2·1 V. ein, um in gleichmässigem Gefälle bei 1·72 V. nach abwärts zu knicken. Bei Entladungen von 2·5 bis 3 A. auf 1 m^2 positiver Plattenoberfläche setzt die Curve bei etwa 2·1 V. ein, fällt gleichmässig bis auf etwa 1·55 V. und knickt an diesem Punkte. Bei Entladungen von 2·6 V. ab bis 1·8 V. mit 1 A. auf 610 g positiver Platte fand die Physikalisch-technische Reichsanstalt bei einer zwölfstündigen Unterbrechung die Capacität für 1 kg positiver Platten zu 60 A.-St., bei Entladungen von 2·6 auf 1·6 V. mit demselben bei 8 zwölfstündigen Unterbrechungen 74·7 A.-St. Siemens & Halske bestimmten den Wirkungsgrad zu 96% A.-St., den Nutzeffect zu 86% W.-St. Den Platten soll ohne Schaden dauernd das Sechsfache des normalen Entladestromes entnommen werden können. Kurzschlüsse, deren Gesammtstromverbrauch 75% der normalen Capacität nicht übersteigt, sollen für die Platten nicht nachtheilig

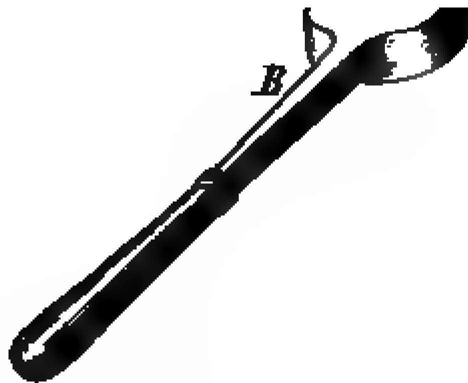
[1]) E. P. 9937/1895.

sein. Eine gefüllte Zelle von 175 A.-St. Capacität wiegt nur 8·5 kg.

Wenig Werth scheinen die Vorschläge der Akkumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer und Heinemann[1]), deren Zellen jetzt von Watt, Akkumulatorenwerke in Berlin fabricirt werden, zu haben, die wirksame Masse mit Rohglycerin anzumachen, und der Heinze's[2]), die verschiedensten Ester bei der Darstellung der Platten zu verwenden und die Formirung unter Mitwirkung von Manganverbindungen vorzunehmen. Ganz wunderliche Vorschriften unter Heranziehung von Cellulose, Mononitrocellulose, Schiessbaumwolle, Mono- und Dinitrobenzol, Theer, Schwefelkohlenstoff etc. fördert Hübner[3]) zu Tage. F. Clas und J. F. Weyde[4]) stellen durch hydraulischen Druck dickwandige Hohlcylinder her, von denen die negativen mit mehr Löchern als die positiven versehen sind. Die positiven Stäbe werden, durch metallene Schieber getrennt, senkrecht in zwei elastische Metallfassungen eingeklemmt. Zur Versteifung der Platte werden die beiden äusseren Cylinder aus festem Metall genommen. Die negativen Stäbe klemmt man wagrecht in ein vielfach durchlochtes wellenförmiges Metallblech ein. Die Formirung der beiden Plattenarten erfolgt in ein für alle Mal dazu bestimmten Fassungen, geht also ziemlich schnell vor sich. Vor dem Einsetzen in die Zelle kommen die Stäbe in neue Fassungen. Diese halten lange, da nur die Stäbe an dem chemischen Process theilnehmen. Um die einzelnen Platten leicht herausnehmen und repa-

[1]) D. P. 80420, 82787, 82792. — [2]) D. P. 80201. — [3]) D. P. 82111; E. P. 19934/1894, 8011/1895. — [4]) D. P. 50270/1889.

Fig. 66.



riren zu können, werden die an jede Platte angesetzten, seitlich über die Zelle hinausgebogenen Metallstäbe in

Fig. 67.

einem besonderen Löthlöffel *B* (siehe Fig. 66) fest verlöthet. Soll nun eine Platte ausgewechselt werden, so hält man nur den glühenden Löffel *B* so lange an die Löthstelle, bis das Blei *A* weich geworden ist. Ausser den schon berührten Vorzügen sollen sich diese Akkumulatoren, von denen Fig. 67 eine Ansicht giebt, durch kleines Gewicht und grosse Capacität auszeichnen. Nur an beiden Enden von Rahmen festgehalten, werden die aus activer Masse mit metallischem Kern bestehenden cylindrischen Stäbe bei Mc. Laughlin[1]). Mori's Platten bestehen aus Bleiamalgam, Bleioxyd, Mangan oder Antimon. Durch Giessen eines Gemisches einer Bleiverbindung mit einem leicht schmelzbaren und löslichen Salze stellt Pepper[2]) Platten her.

Hollingshead[3]) schliesst Masseplatten in poröse Wände ein.

Um das Auswechseln der Masse zu erleichtern und besonders, um das Entweichen der Gase, welche die Zerstörung der Platten veranlassen, zu erleichtern, biegen F. Dannert und J. Zacharias[4]) die in der Masse befindlichen senkrechten Zuleiter oben so weit seitlich ab, dass die sie verbindende Querleiste die Oberkante der Platte frei lässt. Senkrechte Canäle durchziehen ausserdem die Masse und die Leitungskörper. Letztere stehen durch Quercanäle mit dem Innern der Masse in Verbindung.

---

1) A. P. 427785; vgl. a. A. P. 432202. — 2) A. P. 434458. — 3) A. P. 434869. — 4) D. P. 84810.

f) Active Masse im Elektrolyten.

Die Bleiverbindung, Oxyd oder ein unlösliches Salz soll nach Gerald, Fitz-Gerald und Jones[1]) der 10%igen Schwefelsäure, die als Elektrolyt dient, zugesetzt werden. Die Umwandlungsproducte schlagen sich dann auf den durch eine poröse Scheidewand getrennten Elektrodenplatten nieder.

---

[1]) D. P. 80216.

2. Akkumulatoren mit anderen Bleiverbindungen als Oxyden.

Geschmolzenes Bleichlorid ist mehrfach zu Plattenconstructionen verwendet werden. Da man durch Giessen eine gleichmässigere Masse als durch das gewöhnliche Pasten erhalten kann, wird auch der Bleischwamm gleichmässiger ausfallen. Allerdings muss das Chlor nachher sehr sorgfältig aus den Platten entfernt werden, wenn die Träger nicht bald zerstört werden sollen; auch der Preis ist ein grösserer als der des Oxyds.

Die Société anonyme pour le travail électrique des métaux[1]) giesst Pastillen aus Bleichlorid,[2]) befreit sie durch concentrirte Salzsäure von Oxychlorid, ordnet sie symmetrisch neben einander an und giesst die Zwischenräume mit einer Blei-Antimonlegirung aus. Das Bleichlorid wird einerseits elektrochemisch in schwammiges Blei, andererseits durch Erhitzen auf 250—300 Grad in schwammiges Oxyd umgewandelt. Neuerdings bestehen die positiven Elektroden aus antimonhaltigen Bleiplatten, die mit Näpfchen besetzt sind. Diese halten das Superoxyd fest.

---

[1]) D. P. 57053/1890. — [2]) Der Erfinder des Bleichlorid-Sammlers ist Cl. Payen (siehe S. 291).

Zwei Bleiroste, die mit einer dünnen Schicht eines schwer schmelzbaren Metalls bedeckt sind und Messingbolzen enthalten, umgiebt Andreoli[1]) mit einem geschmolzenen Bleisalz, z. B. Bleichlorid. Nach dem Gusse werden die Bolzen herausgezogen. In die so gebildeten Oeffnungen giesst man zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Masse Blei. Statt die Gitter durch Ueberziehen mit Metall zu schützen, kann das Bleichlorid auch mit einem Flussmittel, wie Borax, das nachträglich entfernt wird, versehen werden. Als Kathode können zusammengepresste und amalgamirte, verschieden starke Metallgazen oder mit Thierkohle und Metallpulver gefüllte Gazerahmen dienen. Aus Bleichlorid oder einem anderen in Wasser löslichen, in Schwefelsäure aber unlöslichen Bleisalze und Bleioxyd besteht die Füllmasse bei Lyte[2]). Durch Elektrolyse von Zink- oder Eisenchlorid unter Verwendung von Bleielektroden stellt Currie[3]) Bleichlorid her, das dann durch Stromwendung zu Schwammblei reducirt wird.

Um das Bleichlorid leichter schmelzbar zu machen und sein Zerspringen beim Erstarren hintanzuhalten, giebt man ihm einen Zusatz von Zink- oder Cadmiumchlorid oder von beiden. Andreoli[4]) hält diesen nicht für nöthig. F. Leclerc und C. Payen[5]) giessen 8 mm dicke Platten aus einem Gemenge von 90—95 % Bleichlorid und 10—5 % Zink- oder Cadmiumchlorid. Diese Platten sind für die Kathoden quadratisch von 20 mm Seitenlänge und werden zu je 4 durch einen 3—4 mm

[1]) E. P. 18807/1892. — [2]) A P. 432308; E. P. 3152/1888. — [3]) D. P. 66662. — [4]) El. Rev. (1893) 33, 494. — [5]) A. P. 440267—440277, 440575; J. Frankl. Inst. (1894) 138, 241.

dicken Salzstreifen zusammengehalten. Die Anoden bestehen aus runden Plättchen mit V-förmigem Rande. Sie werden mit antimonhältigem Blei unter hohem Drucke umgossen. Das Bleichlorid wird in Metall übergeführt, indem die Platten zwischen zwei Zinkblechen in eine Ammoniumchlorid- oder verdünnte Zinkchloridlösung tauchen. Dann wird das Zinkchlorid ausgewaschen. Die Formirung der Anoden wird beschleunigt, wenn man sie erhitzt und einige Zeit der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff aussetzt. Getrennt werden die Elektroden durch Asbest. Identisch damit ist das Verfahren der Electric Storage Battery Comp.[1]) und das von Currie[2]). Auch Laurent-Cély und Timmis[3]) setzen dem Bleichlorid 20% Zinkchlorid, Cadmiumchlorid oder eines Gemenges beider zu, giessen in parallelepipedische Täfelchen, die sie durchlöchern und in grösserer Anzahl durch Umgiessen mit Hartblei zu einer Platte vereinigen. Das Zinkchlorid wird dann durch angesäuertes Wasser herausgelöst. Die Formirung geschieht durch Kurzschluss mit Zinkplatten oder wohl billiger durch äussere Stromzuführung mit Platinplatten als Gegenelektroden. Die fertigen Platten werden durch isolirende durchlöcherte Wände getrennt, die Anoden mit Asbestgewebe umgeben. Der Ladestrom für 2·2 kg Plattengewicht beträgt 0·5 A., der Entladestrom 1 A., die Capacität auf 1 kg Plattengewicht 11—13 A.-St., das Güteverhältniss 90%, der Nutzeffect 75—85%.[4]) Monnier's Verfahren bietet nichts Neues.[5]) Lloyd (The

---

[1]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 598. — [2]) El. Rev. (1890) 27, 477. — [3]) A. P. 446527. — [4]) Elektrot. Zeitschr. (1893) 14, 675. — [5]) Vgl. a. Gibbs, El. Eng. N.-Y. (1893) 16, 335, 480.

Chloride Electrical Syndicate[1]) trennt die Elektroden durch dünne, mit Rippen versehene, gross durchlöcherte Holzplatten.

Eine Schicht von Bleisulfid bildet Schulze[2]) dadurch auf den Trägern, dass er Schwefelblumen in Rillen der Platten einstreut oder einen wässerigen Brei davon mit dem Pinsel aufträgt und dann vorsichtig erhitzt. 8 kg Plattengewicht entspricht nach Hallwachs einem Aufspeicherungsvermögen von 50.000 Coulombs. Statt Blei kann man als Träger auch ein anderes Metall oder Kohle verwenden. Man trägt dann natürlich fertiges Schwefelblei, auch im Gemische mit Kokspulver oder anderen indifferenten Substanzen auf. Aus Bleiglanz, einem Bindemittel und Bleioxyd beziehungsweise Bleisuperoxyd bilden Morris und Salom[3]) die Platten. Kirkpatrick, Picard und Thame[4]) pressen Platten aus einem feuchten Gemenge von Bleisulfid, Mennige und Knochenasche, bestreuen mit Thierkohle, trocknen und erzeugen durch Erhitzen schwammförmiges Blei. Oder sie[5]) giessen ein geschmolzenes Gemisch von Blei und Bleisalzen, besonders Bleiglanz (?) in eine erhitzte Form.

Bleisulfat als active Masse bildet de Kabath[6]) dadurch, dass er Bleiplatten einige Zeit in nicht völlig concentrirte Schwefelsäure taucht. Je zwei Platten von $^1/_2$ und $^1/_{10}$ mm Dicke werden über einander gelegt und mit einer Hülle aus Pergamentpapier umgeben, die das Abfallen der Umwandlungsproducte verhütet. In Bleiröhren, die mit Längseinschnitten versehen und durch metallene Zangen zu einem Bündel vereinigt sind, füllt

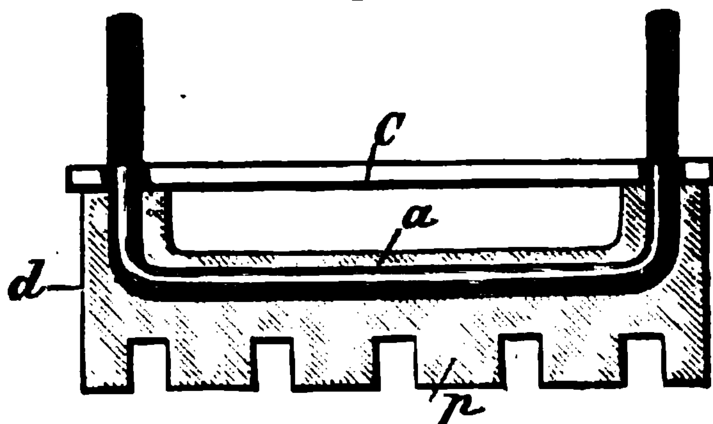
---

[1]) E. P. 11147/1892, 12954/1895. — [2]) D. P. 21454. — [3]) A. P. 466138. — [4]) E. P. 10855/1892. — [5]) E. P. 660/1893. — [6]) D. P. 21168.

Gimé das Bleisulfat ein. Rousseau[1]) macht Bleisulfat mit Natriumchloridlösung an und mengt in den Teig Haare.

Swan[2]) trägt auf zellenförmig gewellte, gerunzelte oder mit irgend welchen anderen Vertiefungen versehene Bleiplatten fein vertheiltes Blei auf und erzeugt dann durch gleichzeitige Einwirkung von Essigsäuredämpfen, Kohlensäure und atmosphärischer Luft basisches Carbonat. (Vgl. Pollak, S. 224.) Platten, die oberflächlich

Fig. 68.



oder in ihrer ganzen Masse in Bleicarbonat verwandelt sind, formirt M. Wuillot[3]) in Ammoniaklösung. Dadurch wird die Bildung von Bleisulfat vermieden. Aus einer Mischung von feuchtem sauren Bleicarbonat und -Acetat presst Hering[4]) Platten. Nach dem Durchlöchern, Trocknen und Härten in Schwefelsäure wird formirt und zuletzt aus Bleinitratlösung eine dünne harte Schicht von Superoxyd auf der Oberfläche niedergeschlagen. Wie die Platten eingebaut werden, ist schon S. 281 beschrieben.

---

[1]) E. P. 11004/1891. — [2]) D. P. 20523. — [3]) D. P. 86237. — [4]) D. P. 57551/1890; E. P. 8578/1890.

Jarman[1]) schneidet Scheiben aus einer gegossenen Mischung von Bleihyposulfit, Bleiacetat und etwas Mennige, ordnet diese neben einander in Plattenform an und giesst in die Zwischenräume eine Aluminiumbleilegirung. Der Elektrolyt ist saure Alaunlösung, Kali- oder Natronlauge oder Natriumthiosulfatlösung. Als Stromzuführung[2]) dient ein verzinnter Kupferstab *a* (siehe Fig. 68), um den eine bleierne Brücke *d* gegossen ist. Diese nimmt in Ausschnitten *p* die Platten auf. Durch Muttern, die in Schraubengängen des beiderseits rechtwinklig aufwärts gebogenen Stabes *a* gehen, wird eine Kupferstange *C* fest aufgeschraubt.

Currie[3]) umhüllt Stifte aus Blei, die an ihrem verdickten Ende durch einen Streifen vereinigt sind, mit einem grösseren Sack aus Asbestgewebe und füllt diesen mit einem Bleisalz.

Die aus isolirenden Streifen gebildeten Platten von Beeman, Taylor und King werden mit Bleisalzen oder Bleilegirungen überzogen.

---

[1]) E. P. 6286/1890; Elektrot. Zeitschr. 1890, 574. — [2]) Lum. él. 38, 227. — [3]) A. P. 447279, 450884, 458995, 459491; E. P. 3381/1891.

3. Verschiedene Abänderungsvorschläge.

Wenn einem Metalle ein anderes, das zur Bildung höherer Oxyde neigt, zugesetzt wird, wird nach Riguelle[1]) die Oxydationsenergie des ersteren erhöht. So oxydirt sich eine Bleizinnlegirung Pb_3 Sn schneller als reines Blei. Durch Verwendung der Verbindung in fein vertheiltem porösen Zustande statt des Bleischwammes kann die nutzbare Klemmenspannung eines Akkumulators von 1·97 auf 2·25 V. erhöht werden. Auch Legirungen von Chrom mit Blei und Antimon mit Eisen oder Zink (57:43 Th.) verhalten sich ähnlich. Da die negativen Endplatten mit doppelt so grosser Capacität wie die Mittelplatten auf die positiven wirken, werden sie stärker beansprucht und gebogen. Dies will Langelaan[2]) dadurch vermeiden, dass er ihre Capacität und Oberfläche durch Anbringung von Löchern auf die Hälfte herabdrückt. Flüssigkeitscanäle im Innern haben die Platten von Menges[3]), die von einander isolirt werden. Die aus einem Stücke hergestellte Platte Osburn's[4]) hat Behälter. Zwischen ihnen und den Enden der in ihnen angebrachten Längsschlitze befindet sich ein dünnes bieg-

1) E. P. 22674/1893. — 2) E. P. 20306/1895. — 3) D. P. 83672. — 4) A. P. 478018.

sames Gewebe. Die Gitter schützt Fitz-Gerald[1]) durch einen elektrolytisch erhaltenen Goldüberzug, Danziger[2]) durch eine feine Krystallschicht von Kaliumsulfat und -Bisulfat, die zugleich das Abfallen der activen Masse erschwert, sie innig mit dem Leiter verbindet und Wi vermindert. Um den Angriff des Trägers zu vermeiden, bildet Hanford[3]) durch Formirung in alkalischer Bleilösung mit schwachem Strom zunächst eine Schicht dichten Superoxyds, dann erst durch höhere Stromdichte eine poröse. Morris[4]) presst die Gitterstäbe etwas zusammen, wodurch die Platten fest und dicht werden.

Rooney[5]) entfernt von einem Blatte Papier Leimung und Bindemittel, überzieht beiderseits mit vulcanisirtem Kautschuk, durchlöchert und füllt die Oeffnungen mit activem Materiale. Platten aus Holzstoff- oder Cellulosepappe mit Beimischung activer Substanz und einer Unterlage von Bleifolie stellt O. Vogel[6]) her. Die geriffelten und durchlochten gepasteten Platten von Bright und Mercier[7]) haben eine Unterlage von Asbestgewebe oder dergleichen. Hatch[8]) trägt die active Masse auf poröse Thonplatten von zickzackförmigem Querschnitt auf, die den Elektrolyten einsaugen. Zwischen je zwei solcher Platten kommt ein dünnes Bleiblech. Sollten die Thonplatten genügend widerstandsfähig gegen Schwefelsäure sein? [9])

Den Träger webt oder wirkt R. J. Gülcher[10]) aus nichtleitendem und gegen den Elektrolyten widerstands-

[1]) E. P. 9628, 9629/1891. — [2]) D. P. 84186/1895. — [3]) Bull. intern. de l'él. 1890, 46. — [4]) A. P. 482834. — [5]) A. P. 549079/1895. — [6]) D. P. 60742/1891. — [7]) E. P. 13381/1892. — [8]) E. P. 19155/1890. — [9]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 562. — [10]) D. P. 80527/1894; E. P. 6947/1894.

fähigem Stoff, wodurch die Platte bei aller Biegsamkeit fest werden soll und in allen Theilen, vermöge des durch die Capillarität gewährleisteten leichten Eindringens des Elektrolyten, gleichmässig wirken kann. Auf und zwischen die aus Schafwolle oder besser aus ganz feiner, sehr elastischer Glaswolle bestehenden Fäden des Gewebes wird Bleischwamm niedergeschlagen. Zu dem Zwecke tränkt man mit concentrirter Bleiacetatlösung, bringt in verdünnte Schwefelsäure und reducirt zwischen schräg gestellten, mit Filtrirpapier bedeckten Zinkplatten in Kochsalzlösung oder schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser.

Nach Angaben des Erfinders haben seine Akkumulatoren eine Capacität von 40 A.-St. auf 1 kg positiver Elektroden oder von 6 A.-St. auf 1 kg Bruttogewicht. Die Ladungen waren aber 6—7stündig, die Entladungen 10—12stündig, so dass bei Anwendung normaler Zeiten die Resultate weniger glänzend ausfallen würden. Bei gleich grosser Capacität sollen die Akkumulatoren nur ein Drittel so schwer sein wie die Tudorschen. Von zwei grossen Berliner Firmen wurden zwei der grössten Elemente auf ihre Brauchbarkeit für Tractionszwecke hin untersucht. Nach dreimonatlichem Rütteln und Stossen bei gleichzeitigem Laden und Entladen waren sie noch ganz unversehrt und hatten an Capacität nichts eingebüsst.

Nach einem anderen, durch Gebrauchsmuster geschützten Verfahren kann das Gewebe auch aus Bleidrähten als Kette und Fäden aus Glaswolle, Glas oder Quarz als Schuss hergestellt werden. Ein zweites Gebrauchsmuster zieht Elektroden vor, die mit Glaswolle umwickelt sind und

von zwei Ständern aus isolirendem Materiale getragen und federnd gegen einander gedrückt werden. Die beiden Ständer sind oben durch Kammplatten aus isolirendem Materiale, in deren Zahnlücken die Nasen der Elektroden aufliegen, unten durch Stäbe verbunden.

Aus der bei den Primär-Elementen (siehe S. 43) besprochenen Lithanode wollen Fitz-Gerald u. Hough[1]) auf folgende Weise Platten herstellen. Lithanode wird unter hydraulischem Druck um eine elektrolytisch mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte gepresst. Nach dem Erhärten wird noch völlig in Superoxyd verwandelte Lithanode aufgetragen und dann in Magnesiumsulfatlösung durchformirt. Der Process kann wiederholt werden. Statt der reinen Lithanode kann bei dem beschriebenen Verfahren auch ammoniakhältige im Gemische mit 10 bis 15% Bleisuperoxyd angewendet werden. Mit diesem Gemenge, das mit Wasser angefeuchtet ist, kann endlich auch ein Bleiträger umgeben werden, der sich zwischen zwei vollkommen peroxydirten Lithanodeplatten befindet. Für die negativen Platten wird neuerdings[2]) als Träger ein doppeltes Kupferdrahtnetz verwendet. Damit die Platten hart bleiben, müssen sie mindestens 10% Bleisulfat enthalten.

H. Lea[3]) fand bei Versuchen mit 3 Lithanode-Zellen, von denen jede 9·5 kg wog und 5 positive und 6 negative Platten vom Gesammtgewichte 5·68 kg hatte, die durchschnittliche Leistung einer Zelle zu 100 A.-St., das elektrische Güteverhältniss zu 91%. Die Capacität pro 1 kg Gesammtgewicht betrug 10 A.-St.,

[1]) Lum. él. 1890, Nr. 52. — [2]) El. Eng. London (1891) 7, 143. — [3]) Electr. Rev. 21, 138.

pro 1 kg Elektrodengewicht 18 A.-St. und 39 W.-St. Platten, die einen Monat lang täglich nur halb geladen und bis 1·3 V. entladen wurden, erlitten keine Einbusse an Güte.

Poröser werden die Platten, wenn man nach dem Verfahren der Lithanode and General Electric Co. und von Niblet[1]) dem zur Bildung der Lithanode verwendeten Gemische von Glätte und Ammoniumsulfat noch Magnesiumsulfat zusetzt. Letzteres wird aus den trocken gepressten Platten durch Schichten zwischen nasse Filzplatten ausgelaugt.

Engel[2]) formt aus 100 Th. Bleiglätte, 7 Th. Magnesiumsulfat, 3 Th. Quecksilbersalz und 35 Th. Ammoniakflüssigkeit von 23 Grad Bé. Platten, härtet sie durch Einlegen in eine Flüssigkeit und formirt in 3%iger Magnesiumsulfatlösung.

Dey[3]) presst die Füllmasse trocken in die Gitter ein, schichtet eine Anzahl Platten mit Zwischenlagen aus Filz, der mit angesäuertem Wasser befeuchtet ist, über einander und formirt. Auch Gibson[4]) verwendet trockene Füllmasse. Morrison und Schmidt[5]) bringen ein getrocknetes bröckeliges Gemenge von Bleioxyd mit Salpetersäure in eine Form und giessen mit Blei aus.

Kohle, die durch Einwirkung von Salpetersäure von 1·856 Grad Bé. auf Zucker oder andere Kohlehydrate erhalten ist, mischt Schanschieff[6]) mit etwas verdünnter Schwefelsäure und den entsprechenden Salzen zu einer kittartigen Masse. R. Nithack[7]) setzt der

[1]) E. P. 4691/1893. — [2]) E. P. 16162/1894. — [3]) A. P. 418700, 418703. — [4]) A. P. 439240. — [5]) A. P. 439416. — [6]) E. P. 8081/1895. — [7]) D. P. 86301.

wirksamen Masse geringe Mengen von Substanzen zu, die bei der Sintertemperatur der ersteren entweder selbst flüchtig sind oder flüchtige Bestandtheile abgeben. Die wirksame Masse besteht aus geformten und geglühten Oxyden, Oxyhalogenüren oder sonstigen sauerstoffhältigen Verbindungen des Bleies, Antimons oder Kupfers. Als Zusatz kann ganz allgemein feinst gepulverter Graphit dienen, im besonderen für Bleioxydmasse Mennige oder Bleisuperoxyd, für Antimonoxydmasse Antimonoxychlorid, für Kupfermasse Kupferchlorür. Poröse Füllmasse erhält James[1]) für die positiven Platten durch Mischen von 8·5 Th. Mennige und 1 Th. Bleiglätte mit 0·4 Th. Asbest und 0·1 Th. gepulverter Kohle, für die negativen aus 9·4 Th. Bleiglätte im Gemenge mit 0·1 Th. Schwefel, 0·4 Th. Asbest und 0·1 Th. gepulverter Kohle.. Die Zusammensetzung des Gittermaterials ist schon auf S. 245 besprochen. Scheinberger[2]) setzt der Füllmasse Salze, die sich im Elektrolyten lösen, hinzu. Werden Sulfate, besonders Natrium- und Magnesiumsulfat, genommen, so wird nicht nur grosse Porosität der Platten erreicht, sondern auch Sulfatirung vermieden, da die Sulfate bei der Zersetzung Schwefelsäure an die zu stark verdünnte Säure abgeben, während sie sie bei der Entladung wieder aufnehmen. Um der durch die Höhlungen aus einander gerissenen activen Masse grössere Leitfähigkeit zu geben, wird durch Beimengung von Quecksilbersulfat auf ihr Quecksilber abgeschieden. Durch Verwendung möglichst dicker Schichten activer Masse kann fast die ganze Menge des Elektrolyts darin auf-

[1]) Electrician, London (1891) 26, 751. — [2]) D. P. 75555/1893.

gespeichert, also eine Art Trockenakkumulator erhalten werden.

W. Main[1]) trennt die Masse durch eine dünne Kohlenschicht von dem Träger, während Mc. Laughlin[2]) die trockene gepulverte Substanz daran durch elektrolytische Wirkung befestigt.

Henzel[3]) bedeckt seine unter hohem Druck aus einer Mischung von Mennige, Schwefelsäure, Natronwasserglas und Gelatine gepressten Platten mit einer aus 4 Th. Natronwasserglas und 1 Th. Gelatine bestehenden Schicht, Lloyd[4]) mit isolirenden, säurebeständigen Blättern, die Vertiefungen, Durchlochungen oder Gruppen von Kammern zur Aufnahme der wirksamen Substanz besitzen.

Wenn nach W. P. Thompson (The Hess Electric Storage Battery Co.[5]) auf den Platten durch eine durchlöcherte Kautschukplatte eine Schicht Glaswolle festgehalten wird, kann man sie eng an einander setzen. Dies geschieht hauptsächlich bei den »Serienelementen«, d. h. Zellen mit Platten, die auf der einen Seite positiv, auf der anderen negativ sind. Solche Batterie beschreibt z. B. Faure[6]). Jede einzelne Platte steckt in einer elastischen Umhüllung. Edgerton[7]) bringt zwischen die Platten Erregermasse, die Feuchtigkeit aufnehmen kann, und Kennedy[8]) irgend ein Absorptionsmittel, während Bailey-Warner[9]) die einzelnen Doppelplatten durch grosse Entfernungen von einander

[1]) D. P. 51411/1889. — [2]) A. P. 475535. — [3]) Lum. él. (1893) 50, 325. — [4]) A. P. 477182. — [5]) E. P. 667/1890. — [6]) El. Rev. (1890) 27, 233. — [7]) A. P. 491878. — [8]) A. P. 507139. — [9]) Lum. él. (1890) 38, 281.

trennt. Auch Wladimiroff[1], Schanschieff[2], Ribbe[3], Rosenthal und Gnesin[4] u. A.[5] bauen Serienelemente oder Hochspannungsakkumulatoren auf.

Zwillingsplatten stellen Gadot und Pisca[6] her. Die Anoden der einen Zelle sind mit den Kathoden der anderen durch einen Bleibügel verbunden. Ganz dieselbe Verbindung haben schon vorher Philippart Frères ausgeführt (siehe S. 253). Washburne[7] setzt in ein Bleigefäss, das in einem äusseren Glase oder sonstigen Gefässe steht, eine durchlöcherte Platte oder Röhre.

Mehr verfügbare elektrische Arbeit als gewöhnlich will Dixon[8] dadurch erzielen, dass er ausser den beiden allgemein gebrauchten Elektroden noch eine dritte oder mehrere andere aus Zink anwendet. Zwischen zwei äusseren Platten, die Abtheilungen zur Aufnahme von Massepastillen besitzen, steht bei Germain's[9] Sammler als secundärer Leiter eine dritte Platte, deren wagrechte und senkrechte Stäbe so angeordnet sind, dass sie die Pastillen vor dem Herausfallen nach innen schützen. Die Zwischenräume zwischen den Stäben bilden Kammern für den Elektrolyten.

Durch Beimengung von Asbest zur activen Masse soll nach Müthel[10] das Ansaugen des Elektrolyten erleichtert werden (?). Wirksamer will Courmont[11] den Elektrolyten durch Zusatz von Alkalinitrat (1 Th. auf 4 Th. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser) machen. G. Lescuyer[12] löst in einem metallenen Kochtopf in

---

[1]) E. P. 22339/1891. — [2]) E. P. 12045/1891. — [3]) E. P. 11864/1895. — [4]) D. P. 81524. — [5]) Jahrb. Elektroch. 1895, 27; vgl. a. v. Kowalski, S. 275. — [6]) Électricien (1893) [2] 6, 285. — [7]) E. P. 7715/1891. — [8]) A. P. 481447. — [9]) E. P. 8987/1892. — [10]) D. P. 46090. — [11]) D. P. 46241. — [12]) Lum. él. 1890, 558.

kochender alkalischer Lauge von 32—35 Grad Bé. Bleigelb oder Bleiglätte, macht ihn zur Kathode, hängt als Anode eine Bleiplatte hinein und lässt, sobald die Temperatur auf 70 Grad gesunken ist, einen Strom so lange hindurchgehen, bis die Flüssigkeit nur noch 15 Grad warm ist. So gelingt es, in 3—4 Stunden 2 mm dicke Bleiplatten vollständig in Superoxyd zu verwandeln und Platten von grossem Aufspeicherungsvermögen zu erzeugen. Nach Beendigung der Formation wird das Alkali mit schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen. Muirhead verwendet als Elektrolyten eine Lösung von Bleiacetat und Bleinitrat in verdünnter Essigsäure, Anderson eine ammoniakalische Zink- und eine Chromchloridlösung, O. Lugo[1]) Ammoniumboratlösung. Letzterer nimmt positive Bleiplatten, durch Fliesspapier davon getrennte negative Zinkplatten und bedeckt beide mit Bleiverbindungen.

Barber, Starkey und Starley[2]) glauben, durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat zur Schwefelsäure die Bildung von festem Bleisulfat hindern zu können; aus welchem Grunde ist nicht recht einzusehen. Sulfatirung überhaupt will Zettler[3]) durch Anwendung einer Ammoniumbisulfatlösung als Elektrolyten vermeiden. Warren[4]) schlägt zu demselben Zwecke vor, mit verdünnter Phosphorsäure Platten zu tränken, die aus Glätteplatten durch Reduction mit amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure und darauf folgende Formirung erhalten sind.

---

[1]) A. P. 458424 u. 458425/1891. — [2]) Lum. él. (1890) 38, 612. — [3]) D. P. 61838/1891. — [4]) Chem. N. (1896) 73, 191.

Für Tractionszwecke werden meist »feste Elektrolyte« verwendet. P. Schoop und Winkler (vgl. S. 222) schlagen Kieselsäuregallerte vor, Barber Starkey[1]) einen Zusatz von Gyps und Sägespänen zur Schwefelsäure, Pumpelly und Thomason[2]) einen solchen von Cellulose. Dieses letztere Aufsaugemittel findet auch in einem anderen Akkumulator Pumpelly's[3]) Verwendung, der horizontale Platten hat. Die positiven umgeben in Form eines Gitterrahmens die quadratischen negativen Gitterplatten. Dujardin[4]) füllt Sand zwischen die Platten.

Bessere Circulation, als es bei den gewöhnlichen gelatinösen oder breiigen Elektrolyten möglich ist, will Niblett[5]) dadurch erreichen, dass er die Flüssigkeit von der hoch porösen activen Masse selbst aufsaugen lässt. In dieser stecken, durch ein dünnes Diaphragma getrennt, Elektroden in Platten- oder Gitterform. Die Circulation der Flüssigkeit soll durch die Gasentwicklung bewirkt werden. Wird diese bei zu weit getriebener Ladung oder zu rascher Entladung zu gross, so wird der Elektrolyt von den Elektroden weggedrängt, der Widerstand wächst und die Stromstärke wird kleiner. Eine Zelle von der Capacität 30 A.-St. bei einem Entladestrom von 6 A. wiegt nur 5·2 kg.

Auch G. de Schrynmakers de Dormael[6]) saugt den Elektrolyten durch Bleisuperoxyd auf, das er zwischen die an den Rändern von einander isolirten Platten bringt.

[1]) El. Eng. N.-Y. 9, 350; Elektr. Zeitschr. (1890) 11, 241. — [2]) E. P. 49883/1889. — [3]) A. P. 442890 u. 442391; E. P. 16064/1890. — [4]) Lum. él. (1890) 38, 280; vgl. a. Hochspannungs-Akkumulatoren, S. 302. — [5]) E. P. 14411/1890. — [6]) D. P. 82711.

Für Tractionszwecke soll nach Weyde, Clas und Elsner[1]) folgende Elektrodenform besonders geeignet sein. Cylinder aus formirter activer Masse sind in Halbröhren aus Bleilegirung festgekittet. Diese liegen in Celluloidrinnen, die paarweise auf Celluloidröhren aufgefädelt sind. Durch Celluloidbänder wird die Anordnung in dem Rahmen festgehalten.

Um bei transportablen Akkumulatoren das Herausspritzen von Säure zu hindern, dabei aber den Gasen ungehinderten Austritt zu gestatten, versieht Frogatt[2]) die Zelle mit drei über einander liegenden Deckeln. In den untersten sind Bunsen'sche Kautschukventile eingesetzt. Den Zwischenraum zwischen ihm und dem nächsten erfüllt poröse, Flüssigkeit aufsaugende Masse. Zwischen zwei benachbarte Platten, die mit Höhlungen zur Aufnahme der wirksamen Substanz versehen sind, schliesst Lauber[3]) den Elektrolyten vollständig ein.

Die Capacität soll nach H. Pieper[4]) erhöht werden, wenn die bei der Stromesarbeit entstehenden Gase in den Elektrolyten unter Druck eingepumpt und entweder in diesem oder in den Poren der Kohlen-Elektroden festgehalten werden.

---

[1]) Elektrot. Zeitschr. (1892) 13, 263. — [2]) E. P. 8731/1894. — [3]) E. P. 17631/1890. — [4]) D. P. 46603/1888.

C. Akkumulatoren mit Bleiträgern und anderen als Bleiverbindungen in der Füllmasse.

Cohné[1]) trägt auf 0·3 m^2 grosse und 2 mm dicke durchlöcherte Bleiplatten Zinnober oder Mercurosulfat (etwa 170 g), die mit Schwefelsäure angerieben sind, auf, biegt einen Kasten daraus, so dass die freie metallene Seite nach aussen kommt, und trennt die Anode von der etwas kleineren Kathode durch ein Diaphragma. Beim Laden wird die Kathode amalgamirt, beim Entladen bildet sich auf der Anode Bleisuperoxyd.

Mit einem feinkörnigen Gemenge aus 1 kg Blei und 50—70 g Mangansuperoxyd,[2]) das durch Mischen von Mangansuperoxyd mit geschmolzenem Blei hergestellt und mit Wasser zu einer dicken Paste angerührt wird, bedeckt Epstein[3]) die Bleiplatten oder -Gitter. Nach einem späteren Verfahren desselben Erfinders[4]) werden aus der Paste Würfel geformt, die zweckmässig noch mit Einkerbungen oder Rillen versehen werden. Die neben oder über einander angeordneten Würfel werden mit Blei umgossen, wodurch sehr feste und dauerhafte Platten entstehen. Der elektrische Nutzeffect

---

[1]) D. P. 21804. — [2]) Mangansuperoxyd als Füllmasse wurde auch Fournier patentirt. — [3]) D. P. 27675. — [4]) D. P. 29934.

der von Woodhouse und Rawson[1]) auf den Markt gebrachten Akkumulatoren, die nur wenig Platten haben, soll 90%, der Energienutzeffect 75% betragen. Werfen der Platten und Kurzschluss sollen nicht vorkommen. Die Capacität einer positiven Platte beträgt bei einem Maximal-Entladestrom von 30 A. 120—150 A.-St., bei einem halb so starken 170 A.-St.

Barrier, Tourville und Legay[2]) tragen auf gerillte Träger ein mit Zucker- oder Glycoselösung angemachtes Gemenge aus 10 Th. Bleiglätte, 10 Th. Antimon-, Wismuth- oder Manganoxyd und 3 Th. platinirter Kohle auf. Die Platten werden am Boden oder Deckel der Zelle so befestigt, dass jede für sich ein Element bildet.

Chromsaure Bleisalze, durch Anrühren von Bleioxyden mit Chromsäure erhalten, verwendet G. Heyl als Füllmasse. Diese wird in Gitter eingetragen. Die Akkumulatoren-Werke System Heyl (Zinnemann) construiren ihre Elektroden Type *A* (siehe Fig. 69 und 70) so, dass jede durch horizontale unausgefüllte Zwischenräume, die ein Ausdehnen der Masse gestatten, in drei grössere Abschnitte und jeder Abschnitt wieder durch stärkere Leisten, die für gute Stromvertheilung und Festigkeit sorgen, in drei kleinere Felder getheilt wird. Jedes Feld enthält 16 schwächere horizontale Rippen, deren schwach rhombusähnliche Gestalt das Herausfallen der Masse hindert. Da die wirksame Substanz das Blei grösstentheils bedeckt, sollen die Anoden lange Lebensdauer haben. Das Auswaschen der activen Masse in den

[1]) Elektrot. Zeitschr. 1891, 286. — [2]) D. P. 30728.

positiven Platten wird durch Zusatz einer Harzseife zum Füllmaterial verhindert. Die formirte Masse soll cementhart, dabei aber doch porös sein. Bei der Formirung entsteht Bleisuperoxyd. Chromoxyd und Chromsäure einerseits, metallisches Blei und Chrom andererseits.

Fig. 69.

Fig. 70.



Das in Lösung gehende chromsaure Chromoxyd soll die Leistungsfähigkeit des Akkumulators erhöhen.

Zur Herstellung der Platten will G. Heyl[1]) auch organische Chrom- oder Wolframverbindungen benutzen, die durch Behandlung der Metalle oder ihrer Verbindungen mit Harzen oder schweren Oelen erhalten werden.

[1]) D. P. 66866.

Käufliches Bariumsuperoxyd in Breiform trägt H. Lehmann[1]) in die Platten ein. Der Elektrolyt ist Baryumchloridlösung, oder auch[2]) Baryumbromid- oder Baryumjodidlösung, oder auch eine Säure, die ganz oder nahezu unlösliche Baryumsalze bildet, wie Salpetersäure (?), Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

[1]) D. P. 70708; E. P. 8808/1893. — [2]) D. P. 72199.

D. Akkumulatoren mit anderen als Bleiträgern, aber Bleipasten.

Aus einer Lösung von 6 Th. Bleinitrat, 2 Th. Bleiacetat und 1 Th. Kaliumnitrat in 6—8 Th. Wasser, die mit 4 Th. 22%iger Essigsäure, 1 Th. Salpetersäure und $^1/_{11}$ Th. Eisen- oder Zinknitrat oder -Acetat versetzt ist, schlägt Ch. Kirchof Blei, beziehungsweise -Superoxyd auf perforirten gerauhten Platinplatten nieder. Statt dieser können auch Kohlen-, amalgamirte Blei- oder Zinkplatten angewendet werden.

Wenn man nach Tommasi statt der Blei- Kohlenplatten zum Auftragen der Bleioxyde verwendet, erhält man einen Akkumulator, der 5- bis 6mal leichter ist, im Verhältniss zum Trägergewicht viel mehr active Masse enthält als die gewöhnlichen und sehr schnell formirt werden kann.

E. Akkumulatoren mit negativen Elektroden aus anderem Materiale wie Blei.

Das Material der Kathoden kann Kupfer, Cadmium, Zinn, Zink, Eisen oder Palladium sein.

Kupfer-Kathoden. Arnould und Tamine stellen die aus abwechselnden Reihen von Blei- und Kupferdrähten gebildeten Elektroden in schwach angesäuerte gesättigte Kupfersulfatlösung. E. Reynier schlägt das Kupfer auf einem Bleistreifen elektrolytisch nieder und setzt ihm einen galvanisch mit Superoxyd bedeckten Bleistreifen von grosser Oberfläche gegenüber. E=1·26 V. Aehnlich ist der Akkumulator Mason's[1]). Um die Superoxydbildung zu beschleunigen, amalgamirt Sutton[2]) die positiven Bleiplatten. Als Kathode dient ein Kupferblech, als Elektrolyt Kupfersulfatlösung. Die Elektroden werden, an einem Holzdeckel befestigt, in die Zelle eingehängt oder wie beim Planté-Akkumulator angeordnet.

Cadmium- und Zinn-Kathoden. Bei Peyrusson[3]) besteht die negative Platte aus Zinn, der Elektrolyt aus Zinn- oder Cadmiumsulfatlösung, die mit Schwefelsäure versetzt ist. Statt der positiven Platte aus Blei bei diesem Akkumulator verwendet Clark[4]) bei seinem Blöcke aus Bleisuperoxyd, die Bleistreifen als Stromzuleitungen

[1]) A. P. 439324. — [2]) Elektrot. Zeitschr. 1882, 121. — [3]) A. P. 368608. — [4]) E. P. 8226/1886.

einschliessen. Die Kathode ist aus Blei, Kupfer oder Kohle, der Elektrolyt derselbe wie vorher.

Commelin und Finot[1]) stellen Anoden, die in den Vertiefungen der Platten Bleichlorid enthalten, und dünne Kathoden aus amalgamirtem Blei oder einer Legirung von Blei, Antimon und Cadmium in Cadmiumsulfatlösung, die 10°/₀ Schwefelsäure enthält. E bei offenem Stromkreis 2·3 V., Leistung für 1 kg Plattengewicht 54 W.-St.

Antimon-Kathoden aus schwammigem Materiale verwendet Darrieus[2]). Die Anode besteht aus Bleisuperoxyd oder Antimonoxyden, der Elektrolyt aus verdünnter Schwefelsäure.

Zink-Kathoden. Die Blei-Zinksammler zeigen durchschnittlich eine um 50°/₀ grössere Capacität als die gewöhnlichen Blei-Akkumulatoren. Sie haben aber bisher ebenso wenig wie die Kupfer-Zink-Sammler (siehe später) Eingang in die Technik gefunden, hauptsächlich weil sich die Kathode auch in der Ruhe löst. D'Arsonval[3]) stellt die negativen Platten aus amalgamirtem Zink, die positiven, die eine grosse Oberfläche haben, aus Kohle, die mit feinen Bleikörnchen bedeckt ist, her. Das Zink kann durch Quecksilber ersetzt werden. Der Elekrolyt ist concentrirte Zinksulfatlösung. Sutton nimmt, ähnlich wie beim Kupfer-Akkumulator (siehe S. 312), als Anode eine amalgamirte Bleiplatte. E. Reynier (1883) Bleisuperoxyd. Bei letzterem besteht die Kathode aus Blei, während als Elektrolyt ebenfalls an-

---

[1]) Elektr. Zeitschr. 1893, 220. — [2]) D. P. 81080. — [3]) Compt. rend. (1880) 90, 166.

gesäuerte Zinksulfatlösung verwendet wird, so dass sich beim Laden die negative Platte mit Zink bedeckt. E = = 2·37 V. Schon ein Jahr vorher hatte Boettcher[1]) einen ganz ähnlichen Akkumulator angegeben. Bei ihm besteht die Kathode von vornherein aus reinem Zink, die Anode aus Bleifolie, die vielfach gefaltet und mit einem Brei aus Bleioxyd und Zinksulfatlösung bedeckt ist, der Elektrolyt aus Zinksulfatlösung 1:3. E = 2·2 V. Die Anode kann[2]) auch aus Mangansuperoxyd, das durch Elektrolyse von Mangansulfatlösung erhalten ist, gebildet werden. Nach Aron ist dieses Element kein secundäres, sondern nur ein primäres. Blanc & Co.[3]) stellen die der Länge nach dreifach gefaltete und der Breite nach vielfach durchbrochene, spiralförmig aufgewickelte, 16 dm im Quadrat grosse Bleiplatte in einen mit festem Kaliumbisulfat gefüllten Thoncylinder und setzen ihr aussen einen amalgamirten Zinkstab in Wasser gegenüber. Ein derartiger 2·3 kg schwerer Akkumulator hat nach Reynier[4]) eine normale Entladestromstärke von 1 A., E = 2·2 V. und einen Nutzeffect von nur 0·488. Tamine[5]) stellt Zink- und Blei-Elektroden, die den Planté-Platten ähnlich sind, in eine Mischung aus 1000 Th. concentrirter Zinksulfatlösung, 500 Th. 10%iger Schwefelsäure, 40 Th. Ammoniumsulfat und 50 Th. Quecksilbersulfat. Nach einer anderen Vorschrift[6]) werden die Platten so hergestellt, dass ein Gemisch von 20 Th. elektrolytisch erhaltenem Bleisuperoxyd und 75 Th. Bleifeilspänen, die zur Erleichterung der Stromzuleitung dienen, unter einem Drucke von ungefähr 300 Atmosphären

[1]) D. P. 21174/1882, 28916/1883. — [2]) D. P. 32821/1885. — [3]) Elektrot. Zeitschr. 1883, 101. — [4]) Elektrot. Zeitschr. 1885, 171. — [5]) H. 168. — [6]) T. 459.

durch 5 Th. schmelzendes Harz oder ein anderes Bindemittel verkittet wird. Aus solchen und anderen Platten sind folgende Combinationen hergestellt worden:

Kathode	Anode	Elektrolyt
Bleisuperoxyd	Bleisuperoxyd	verd. Schwefelsäure,
Zink	»	Zinksulfatlösung,
Kupfer	»	Kupfersulfatlösung,
Bleisuperoxyd	Blei	verd. Schwefelsäure,
Kohle	Bleisuperoxyd	Kupfersulfatlösung,
»	»	Zinksulfatlösung,
Bleioxyd	Mennige	verd. Schwefelsäure.

P. Benjamin[1]) fügt der Zinksulfatlösung, um die bei der Elektrolyse frei werdende Schwefelsäure zu binden und dadurch die Zerstörung der Kathoden zu vermeiden, Aluminiumhydroxyd zu. Bei der Entladung wird man dann aber unzweifelhaft einen schlecht leitenden Thonerde-Ueberzug auf der Anode erhalten. Nach demselben Forscher[2]) ist reines Blei am leichtesten oxydirbar, während Verbindungen von Blei, Antimon und Palladium am dauerhaftesten sind.

A. V. Meserole[3]) will die Kathoden bei offenem Stromkreise dadurch schützen, dass er sie aus Zinkamalgam bildet, das sich auf einer dünnen, mit Blei versteiften Zink-Trägerplatte befindet. Sie werden dadurch amalgamirt erhalten, dass der angesäuerten Zinksulfatlösung Quecksilbersulfat zugesetzt ist. Die Anode ist Bleisuperoxyd, E = 3 V. Weiter ausgebildet worden ist

---

[1]) D. P. 34456/1885. — [2]) Elektrot. Zeitschr. 1887, 144. — [3]) D. P. 41838/1887; A. P. 359877/1886, 361660/1886, 381941/1887.

dieser Akkumulator von W. Main[1]). An dem mit Rippen versehenen Boden der Zelle liegt als Stromzuführer ein amalgamirter, mehrfach gewundener Metalldraht, der am Rande des Gefässes austritt. Auf seinen horizontalen Windungen liegt ebenfalls horizontal die Zinkelektrode. Diese wird gebildet aus Zinkgranalien, die durch Zerreiben von hoch erhitztem Zink erhalten werden und mit $^1/_5$ ihres Gewichts an Quecksilber amalgamirt sind. Sie werden noch weiter verarbeitet mit dem schwammförmigen Gemisch von Zink und Quecksilber, das sich aus einer angesäuerten Lösung von Zink- und Quecksilbersulfat beim Durchgange des Stromes ausscheidet. Das amalgamirte Zink in horizontale flache Kupfertröge einzulegen, scheint nicht zu empfehlen zu sein. Horizontal über der Zinkelektrode ist die Anode aufgehängt. Zu deren Herstellung werden gerauhte oder mit Graphit oder Zinkweiss-Brei überzogene Bleifolien, unter Umständen mit Zwischenlagen von carbonisirter Cellulose oder carbonisirtem Tuche, zu mehreren über einander gelegt, zwischen den Lagen mit einem oder mehreren dickeren Bleiblechen als Stromzuleiter versehen, vielmals durchlocht und durch Niete zusammengepresst. Um den bei der Elektrolyse entstehenden Gasen leichteren Austritt zu gewähren, setzt man die Anode wohl besser aus senkrechten, mehr langen als breiten Streifen zusammen. Während bei vertical angeordneten Platten während der Entladung dichtere Zinksulfatlösung sich am Boden der Zelle sammelt, sich also bei der nächsten Ladung das Zink als Schwamm hauptsächlich auf der unteren Hälfte der Kathoden absetzt, wodurch leicht Kurzschluss

[1]) A. P. 359934/1886, 401289/1889, 401290/1889, 401291/1889; D. P. 52840/1889.

eintreten kann, soll dies bei horizontaler Anordnung nicht erfolgen können. Andererseits wird aber nach P. Schoop[1]) dadurch auch das Zudringen von frischer Schwefelsäure zum Zink erschwert werden, so dass der Widerstand des Akkumulators wächst, und durch die an der Zinkplatte auftretende Sauerstoffpolarisation die Klemmenspannung und die Capacität niedriger werden.

Der Akkumulator, der von der River and Rail Electric Light Comp. in New-York hergestellt wird, scheint sich trotz günstiger Gutachten von G. H. Barker und C. F. Chandler bisher nicht eingebürgert zu haben. Er kann auch so hergestellt werden,[2]) dass durchlöcherte, elektrolytisch mit Zinkamalgam überzogene Kupferplatten die Anoden umschliessen. Diese bestehen aus dünnen, fein durchlöcherten Bleiplatten, die durch Niete mit je zwei stärkeren, beiderseits angeordneten Bleiplatten verbunden und von activem Materiale umgeben sind. Die seitlichen Bleiplatten werden kaum lange halten, da sie schneller durchformirt werden als die wirksame Masse.

Sehr quecksilberreiche Amalgame, die auf 1 Th. Zink 1—4 Th. Quecksilber enthalten, schlägt Michel[3]) vor.

Goward[4]) verwendet als Anode einen Bleicylinder mit Λ- oder ∩-förmigen Einschnitten. In diese wird von innen fein zertheiltes oder schwammförmiges Blei oder Bleisuperoxyd gepresst, das den Raum bis zu einem inneren, dünnen, unten geschlossenen, seitlich durchlöcherten irdenen Cylinder ausfüllt. In diesem steht ein niedriges nicht leitendes Gefäss, das Quecksilber enthält.

---

[1]) Sch. III, 105. — [2]) D. P. 51411/1889. — [3]) A. P. 489316. — [4]) E. P. 7949/1891.

Darin taucht der untere Rand der cylindrischen Zinkkathode.

Auch bei Flick[1]) besteht die Anode aus Bleisuperoxyd, die Kathode aber aus Bleizinkamalgam. Der Schwefelsäure kann Zink- und Quecksilbersulfatlösung zugesetzt werden.

Die Franklin Electric Co.[2]) schliesst die Zinkplatten in die Falten von Kupfergaze ein. Die Anode, ein oftmals zusammengelegter Draht aus Blei, mit wenig Silber legirt, taucht in eine Paste, die in einer porösen Zelle enthalten ist.

In Rotation will L. Epstein[3]) die scheibenförmigen Kathoden während der Ladung und Entladung versetzen. Sie bestehen aus Zinkamalgam auf Kupferdrahtnetzen als Trägern und sind auf einer gemeinschaftlichen, zugleich als Stromzuleitung dienenden Welle befestigt. Als Anode dient Bleisuperoxyd.

Zinkamalgam in Gemenge mit Kalium- und Natriumamalgam bilden Häfner und Langhans[4]) dadurch, dass sie als Kathoden Quecksilber, als Elektrolyten eine gesättigte Lösung von Kalium-, Natrium- und Zinksulfat anwenden. Die Anode besteht aus Bleisuperoxyd.

O. Lugo[5]) will Zink und Bleisuperoxyd in Ammoniumboratlösung verwenden.

Eisen-Kathoden hat Sutton vorgeschlagen. Sie stehen zusammen mit amalgamirten Bleianoden in Ferrosulfatlösung. Rousse[6]) stützt sich darauf, dass dünnes Eisenblech als Kathode in 50 $^0/_0$iger Ammoniumsulfat-

[1]) A. P. 370134. — [2]) El. World (1892) 20, 78, 198, 332. — [3]) E. P. 17369/1894. — [4]) D. P. 40628/1886. — [5]) A. P. 458424/1891. — [6]) Compt. rend. (1881) 93, 545.

lösung mehr als sein 200faches Volumen Wasserstoff absorbirt. Die Anode besteht aus Blei, das mit einer Schicht von Bleiglätte oder Bleiweiss oder Gemengen von diesen bedeckt werden kann. Hollingshead[1]) stellt Eisen Blei mit Mennige gegenüber und verwendet als Elektrolyten die Lösung eines neutralen Salzes, aus dem beim Laden an der Anode freie Säure, an der Kathode freies Alkali abgeschieden wird.

Palladium-Kathoden in 10%iger Schwefelsäure sollen nach demselben Erfinder gegenüber Bleianoden angewendet werden, da sie etwa ihr 900faches Volumen Wasserstoff occludiren können.

[1]) A. P. 436602.

F. Akkumulatoren mit zwei anderen wie Bleielektroden.

Die hieher gehörigen Akkumulatoren können nach der Natur ihrer Kathoden geordnet werden in Kupfer-, Zink-, Eisen- und Kohlen-Akkumulatoren.

Kupfer-Kathoden. Für alkalische Akkumulatoren verwendet Slattery[1]) Elektroden aus fein vertheiltem elektrolytischen Kupfer. Justus, Entz und Philipps füllen ein Kupferdrahtnetz mit Kupferoxyd-Paste. Starr bringt auf Bleioxydplatten, die durch Gyps gebunden sind, einen galvanischen Ueberzug von Kupfer oder Blei an. Nur schwache Ströme sollen nach Somzée[2]) zur Ladung einer Säule nöthig sein, die aus Kupfer-, Bronze- oder Eisenplatten mit abwechselnden Schichten von Manganoxydoxydul, Mangansuperoxyd oder irgend einem anderen Oxydsalze besteht und, von einem porösen Sack umgeben, in angesäuertes Wasser getaucht wird.

Cadmium-Kathoden. Als Elektrolyten, der beim Laden ohne Gasentwicklung zersetzt und beim Entladen ohne Gasentwicklung rückgebildet wird, schlägt Glatzel[3]) entweder eine gemischte Lösung aus Kupfer- oder Cadmium- und Mangansulfat-, -Nitrat oder -Acetat oder aus

---

[1]) A. P. 446104. — [2]) D. P. 22263 1882. — [3]) D. P. 69603.

Cadmium- und Manganchlorid vor. Die Elektroden bestehen aus Graphit, Kohle oder Platin; die negativen können auch Kupfer oder Cadmium sein. Ferner[1]) können als Elektrolyten dienen Lösungen von Kupfer- oder von Cadmium- und Ferrosulfat oder von Cadmium- und Ferrochlorid oder von Stannochlorid oder von Antimontrichlorid. Die Akkumulatoren haben sich anscheinend nicht bewährt.

Zink-Kathoden. Die meisten hierher gehörigen Sammler, die Kupfer-Zink-Akkumulatoren, sind aus dem Primär-Elemente von Lalande (siehe S. 31 ff.) hervorgegangen. Das erste reversible Element dieser Art ist, wenn man von dem allgemein gehaltenen Dun'schen absieht, das von Commelin, Bailhache und Desmazures[2]). Elektrolytisches poröses Kupferpulver wird durch einen Druck von 800—1200 kg pro Quadratcentimeter auf ein Kupferdrahtnetz zu 3 mm dicken homogenen Platten gepresst. Diese werden mit einer Einfassung und Stromzuleitung aus Kupferblech versehen, mit starkem Pergamentpapier umhüllt, durch Kautschuk oder Ebonit isolirt und schliesslich nochmals mit Pergamentpapier umgeben, sodass sie etwa 7 mm dick werden. Gegen diese positiven Platten werden 8 bis 9 mm starke negative gepresst, die aus drei über einander liegenden amalgamirten, mit Einfassung und Stromzuleitung und zur Isolirung beiderseits mit würfelförmigen Ebonitzapfen versehenen Stahldrahtnetzen bestehen. Der Elektrolyt ist eine Zinkoxydkaliumlösung

---

[1]) D. P. 75143/1893. — [2]) D. P. 41995/1887; Broschüre von Pulsford, Triquet & Co., Paris 1893; vgl. a. Sch. III, 11.

mit überschüssigem Kaliumhydroxyd vom specifischen Gewichte 1·6, der elektrolytisch etwas Quecksilber beigefügt ist, so dass sich auf den Kathoden Zinkamalgam abscheidet. Zum Schutze vor der Kohlensäure der Luft wird sie mit einer Schicht Valvoline bedeckt. Bei grösseren Batterien muss die Flüssigkeit zeitweise gemischt werden. Die älteren Akkumulatoren zeigten 86·5% A.-St. Wirkungsgrad und 65% W.-St. Nutzeffect. Bei den neueren soll der erstere theoretisch sein, der letztere 80% betragen. Der Widerstand beträgt pro 1 dcm^2 Elektrodenoberfläche 0·35 O.

Aehnlich scheint der Akkumulator von Fierort zu sein.

Um das Zink körnig-krystallinisch abzuscheiden. muss nach E. Boettcher[1]) über der Zinkkathode eine hohe Schicht von Zinkoxydkalilösung vorhanden sein. Zu dem Zwecke befestigt er am Boden eines eisernen Gefässes isolirt die Zinkplatte. Der als Depolarisator dienende Klotz aus porösem Kupferoxyd ist mit der Anode, dem eisernen Gefässe, verlöthet. Den Elektrolyten bildet 50%ige, mit Zink gesättigte Kaliumhydroxydlösung. Nimmt mit der Zeit deren Zinkgehalt in den oberen Schichten ab, so wird die Kathode gehoben. Die Stromdichte beim Laden muss hoch sein. um einen dichten Zinkniederschlag zu erhalten. E = 1·1 V. Wi = 0·5 O. Ein 1·6 kg schweres Element giebt 15 bis 20 A.-St. bei einer sehr constant bleibenden Stromstärke von 0·2—0·3 A. Der Wirkungsgrad in Spannung soll 50—60%, in A.-St. 100% betragen.

---

[1]) D. P. 57188/1890.

M. Wadell, J. Entz und W. Phillips[1]) stellen die Anode aus gewundenem, mit Baumwolle besponnenem Kupferkabel her, dessen Windungen dicht an einander liegen (siehe Fig. 71), so dass eine Art Matte entsteht. Die Zwischenräume des aus dünnem Drahte lose gesponnenen

Fig. 71.

Kabels werden mit einer Paste aus Kupferoxyd und Schwefel gefüllt. Diese wird nachher durch Erhitzen in Leuchtgas reducirt. Ein dickerer Kupferdraht im Centrum des Kabels dient zur gleichmässigeren Stromzuführung und -Vertheilung. Die helleren Streifen in der Abbildung sind mit Kreide und Wasserglas getränkte Baumwollstränge, die das Kabel zusammenhalten und für ge-

[1]) D. P. 66891/1892 und 68915/1893; A. P. 421916/1889, 440025/1890, 461858/1891, 461859/1891, 467578/1891, 475260/1892; El. Eng. 11, 542; El. Anz. 1891, 596.

hörige Entfernung der Anoden von den Gefässwänden und den Kathoden sorgen. Diese sind mit dem Gefäss aus Stahlblech leitend verbunden und bestehen aus massiven oder siebartig durchlöcherten dünnen Stahlblechen oder aus Eisendrahtgaze. Um die Entladung und Ladung zu beschleunigen, die Capacität zu erhöhen und die Dauer zu verlängern, wird der aus alkalischer Zinklösung bestehende Elektrolyt, der zur Abhaltung der Luftkohlensäure mit einer Schicht Mineralöl bedeckt ist, längs der Plattenoberflächen bewegt. Dies geschieht durch Erwärmung von unten,[1]) indem die Zellen auf mit Dampf geheizte Eisenröhren gesetzt werden. Der innere Widerstand wird dadurch natürlich auch kleiner. Die elektromotorische Kraft beträgt bei offenem Stromkreis 0·85 V., bei geschlossenem 0·8—0·7 V. Der Kupfer-Zink-Akkumulator ist wesentlich leichter als der Bleisammler. Er kann, auf die Gewichtseinheit bezogen, 50 bis 100% mehr Arbeit leisten als dieser. Von 1000 kg Gewicht erhielt man z. B.

beim Bleiakkumulator	5 P. S.	2 St.,	1½ P. S.	10 St.
beim Zinkakkumulator	5 »	4 »	3 »	9 »

Dagegen erfordert er, wenn er nicht bald zu Grunde gehen soll, eine äusserst peinliche Behandlung. Zunächst muss die Ladung bei 50 Grad erfolgen, denn bei 0 Grad entsteht kein guter Zinkniederschlag und bilden sich lösliche Kupferverbindungen; die Lösung dieser in Kalilauge scheidet auf dem Zink Kupfer ab, wodurch das Zink energisch von der Lauge gelöst, der Akkumulator

[1]) Eine andere Circulations-Vorrichtung beschreibt P. Schoop im A. P. 529199, 1893.

also verdorben wird. Die Ladung muss frühzeitig genug unterbrochen werden, weil die Oxydation des positiven Kupfers nur bis zum Oxydul getrieben werden darf; das Oxyd löst sich nämlich in Kalilauge, und es entstehen abermals Localactionen, die zur Vernichtung der Kathoden führen. Die Diffusion von gelöstem Kupfer zum Zink kann vielleicht durch die von P. Schoop vorgeschlagene Anwendung poröser, passend imprägnirter Magnesiazellen vermieden werden. Auch bei der Entladung ist die richtige Stromstärke und Temperatur innezuhalten. Der Elektrolyt muss vor der Einwirkung von Luft, Staub, Ammoniak, Salpetersäure und anderen Säuren sorgfältig bewahrt werden. Gute Mischung und Circulation sind zur Erzielung eines tadellosen Zinküberzugs nothwendig. P. Schoop kam schon bei der fünften Ladung einer Zelle nur noch auf ein Fünftel der angegebenen Capacität, da das Zink auf dem Eisenblech nicht haften blieb. Das Güteverhältniss und der Nutzeffect sind kleiner als durchschnittlich bei den Bleiakkumulatoren, nämlich 84% A.-St. und 59% W.-St. Wenn, wie es in der Praxis beim Nachsehen der Zellen vorkommen kann, die Platten einige Zeit der Luft ausgesetzt werden, erniedrigen sich diese Zahlen auf 43·6, beziehungsweise 28·8. Ein so empfindlicher Apparat ist für die Technik ohne weiteres natürlich nicht verwendbar. Deshalb hat auch die Akkumulatorenfabrik Actien-Gesellschaft Hagen i. W., welche die Wadell-Entz-Phillips'schen Patente für Deutschland erworben hatte, nach jahrelangen umfangreichen und kostspieligen Versuchen schliesslich doch von einer fabriksmässigen Herstellung des Akkumulators abgesehen.

Eine etwas andere Ausbildung hat P. Schoop[1]) den Kupfer-Zink-Sammlern gegeben. (Siehe Fig. 72 u. 73.) Beide Elektroden stehen senkrecht. Die Anode besteht aus 64 Kupferstiften von je 500 mm Länge und 8 mm

Fig. 72.

Fig. 73.

Durchmesser. Sie werden aus Kupferröhren von 3 mm lichter Oeffnung und 2 mm Wandstarke durch Glühen im Luftstrome und darauf folgende Reduction erhalten. An dem unteren Ende ist der Elektrodenstift mit einer Beschuhung aus Magnesia versehen, die ihn vom Boden des Gefasses isolirt und als Führung für das ihn um-

[1]) E. P. 7711/1893; Sch. III, 84.

gebende Diaphragma dient. Die Führung erfolgt weiter durch eine Röhre aus Magnesia, die über das obere Ende des Stiftes gestülpt ist. Ein Pergamentpapiercylinder oder ein aus Baumwolle gestrickter oder gewobener Schlauch wird über die beiden Magnesiakörper gezogen und mit Baumwollfäden daran fest gebunden. Das Zellgefäss ist durch 7 parallele senkrechte Stahlbleche in 8 schmale Abtheilungen getheilt, von denen jede durch 7 Stahlblechstreifen in 8 Säulen von quadratischem Querschnitte gespalten wird. In diesen stehen die Kupferstifte concentrisch und senkrecht. Sämmtliche Stifte sind am oberen Ende an ein Kupferblech angenietet. sodass ihre Enden hindurchragen. Die Stahlbleche stehen an und für sich in metallischer Verbindung mit einander, die noch inniger durch den Zinkniederschlag auf ihnen wird. Die Circulation des Elektrolyten ist als Rück- und Stossbewegung vorgesehen. Der Strom tritt beim Laden der Zelle an der Kupferscheibe, die sämmtliche Stifte vereinigt, ein, am Boden des Gefässes aus und von dort in die Kupferelektrode des nächsten Elementes ein.

Stine[1]) will 1 P. mit einer 15 kg schweren Zelle erhalten, die Zink und Kohle in einer Lösung von Zinkoxydnatron, Natriumchlorid und Natriumchlorat oder von Zinkoxydkalium, Kaliumhydroxyd, Kaliumbromid und wenig Kaliumbromat enthält. $E = 2{\cdot}25$ V.

Eine grosse elektromotorische Kraft und einen sehr constanten Strom erhält man nach Plattner[2]), wenn man Zink und Kohle in concentrirte reine Natriumferricyanidlösung taucht. Auf dem Zink scheidet sich pulveriges Zinkferrocyanid ab, der Elektrolyt wird zu

[1]) Électricien (1892) [2] 4, 428. — [2]) D. P. 81494.

Natriumferrocyanid reducirt. Beim Laden, das ohne Gasentwicklung erfolgt, scheidet sich an der Kathode Natrium ab und setzt sich mit dem Zinkferrocyanid zu Natriumferrocyanid und Zink um; das Natriumferrocyanid wird wieder oxydirt. Dies kann auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. Chlor, geschehen. Um das Abfallen des Zinkferrocyanids von der Elektrode zu hindern, ordnet man sie horizontal an. Wie Natriumferricyanid verhalten sich alle reinen Cyanverbindungen des Eisens, Mangans und Kobalts mit Alkalien und alkalischen Erden. Das Zink kann durch Blei und Zinn ersetzt werden. Man kann auch[1]) der Füllmasse noch ein Metallsalz der Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure (z. B. Kupferferricyanid) zusetzen, das eine geringere Bildungswärme als das Zinksalz hat und dadurch zur Abgabe des Alkaliferro- oder -ferricyanids an die Erregerflüssigkeit geeignet ist.

Laurie stellt Zink- oder Kohlenplatten in Zinkjodidlösung oder durch Pergamentpapier getrennte Kupferplatten in Zinkchloridlösung. Lunel[2]) trennt in Zinkchloridlösung stehende Zink- oder Kohlenkathoden durch ein Diaphragma aus Kohlenpulver, Thon und Aluminiumphosphat von Kohlenanoden in einer Lösung von Jod in Salpetersäure. Varley trägt amalgamirtes Zink auf Trägern aus Kohle auf. Die Anoden bestehen aus Kohle, in die Quecksilber eingerieben ist; der Elektrolyt ist eine angesäuerte concentrirte Zinksulfatlösung.

H. Aron[3]) ersetzt das Kupferoxyd durch Quecksilberoxyd. Dadurch wird die bei unrichtiger Behandlung des Kupfer-Zink-Akkumulators eintretende Zerstörung

[1]) D. P. 82100. — [2]) F. P. 180843. — [3]) D. P. 38220/1886.

der Zinkkathode vermieden, diese vielmehr durch das Amalgamiren geschützt, und ausserdem E von 0·58 auf 1·3 V. erhöht.

Eisen-Kathoden will J. Rousse[1]) verwenden. Die Anode bildet ein Cylinder aus manganhältigem Eisen, den Elektrolyten 40%ige Ammoniumsulfatlösung. Roberts[2]) stellt durch Vulcanfiber (Cellulose mit Zinkchloridlösung digerirt) oder Kieselsäure-Gallerte getrennte Eisenkathoden und Kohlenanoden in Eisenchloridlösung, F. Marx[3]) in Eisenchlorürlösung, die mit Salzsäure versetzt ist (Elektrolin). T. Woods bedeckt Platten aus Chromeisen oder auch aus Kohle mit Chromoxyd-Chromsäure-Paste, Mangan- oder Kupferverbindungen. W. Hollingshead und S. H. Carney[4]) stellen Gusseisen- und Braunstein-Elektroden in Kaliumbichromat-, Kaliumpermanganat- oder Kaliumcyanidlösung.

Aluminium hat James zu Gittern zu verwenden gesucht. Auch MacLaughlan[5]) fertigt die Platte aus Aluminium. Sie besteht aus zwei Barren, die durch Rinnen aus Blech mit umgebogenen Rändern, gefüllt mit der activen Masse, verbunden sind. Aus Aluminium-Zinklegirung besteht die Platte C. H. Brown's[6]). Emmerer[7]) bildet aus Aluminium zwei ringförmige Gefässe als Elektroden und füllt sie mit Aluminiumchlorid.

Kohlen-Kathoden. A. Watt stellt Kohlen- und Mangansuperoxyd-Platten, die durch Wolle oder Filz getrennt sind, in Chlorwasser, das Ammoniak oder Natriumchlorid

---

[1]) Compt. rend. (1881) 93, 545. — [2]) A. P. 464665/1890; E. P. 21442/1891. — [3]) D. P. 55193/1889. — [4]) D. P. 54740/1890. — [5]) A. P. 455968. — [6]) A. P. 503567. — [7]) A. P. 451921.

enthält. Aehnlich verfährt Maloney, verwendet aber als Elektrolyten verdünnte Schwefelsäure. Nur Kohle oder statt deren auch ein unlösliches Metall verwendet Dun[1]). Der Elektrolyt besteht aus Kali- oder Natronlauge und Silber-, Kupfer-, Nickeloxyd, Mangansuperoxyd oder irgend einem anderen Metalloxyd. Basset[2]) füllt den Raum zwischen den Kohlenplatten mit Mangansuperoxyd, Eisenoxyd oder einem Gemenge beider an und tränkt diese Schichten mit Mangan- und Eisenchlorürlösung. Bei Lauber[3]) ist der Elektrolyt Kali- oder Natronlauge, concentrirte Phosphorsäure, Lithiumhydroxyd- oder o-Nitranilinlösung etc. French Saint-George trennt Kohlen- oder Metallplatten durch ein Diaphragma und umgiebt sie mit einem Brei aus Bleichromat oder einem anderen leicht oxydirbaren Salz. Bradley[4]) gebraucht als Elektrolyten eine Metallbromidlösung. Die Kohlenelektroden liegen wagrecht.

[1]) D. P. 38383/1885. — [2]) D. P. 28306/1883. — [3]) D. P. 45162/1887. — [4]) D. P. 34151/1885.

G. Verschiedene Akkumulatoren.

Trockene Akkumulatoren nach Art der Planté'schen haben Elster & Geitel mit wenig Erfolg dadurch herzustellen versucht, dass sie zwischen die Bleiplatten Seidenpapier legten, das mit einer Lösung von Kaliwasserglas unter Zusatz von wenig Bleioxyd imprägnirt war.

Der Akkumulator von Griscom[1]), der theilweise als Gasbatterie[2]) wirkt, hat als Gefäss eine hermetisch verschlossene, mit Blei ausgekleidete starkwandige Kugel. Sie ist durch eine poröse Wand in zwei Hälften getheilt. In der einen befindet sich Bleisuperoxyd, Schwefelsäure und ein gewisser Luftraum, in der anderen schwammförmiges Blei, Schwefelsäure und ein doppelt so grosser Luftraum wie in der ersten. Man kann weit über den Beginn der Gasentwicklung hinaus, fast bis zur vollständigen Zersetzung der Schwefelsäure laden. Beim Entladen wirkt dann der Apparat, bis die freien Gase verbraucht sind, zunächst als Gaskette. Eine ganz ähnliche Construction giebt La Roche[3]) an. Mit 5 A. 3 Stunden lang geladen, wobei der Druck auf 18·5 kg pro Quadrat-

---

[1]) A. P. 453695. — [2]) Vgl. dazu Stine, El. Eng. N.-Y. (1892) 13, 255; Lum. él. 44, 86; und Lounsbury, El. Eng. N.-Y. (1892) 13, 412. — [3]) A. P. 496126; El. Eng. N.-Y. (1892) 13, 59.

centimeter stieg, gab das Element bei der Entladung folgende Leistungen:

in der ersten Stunde	3·0 V. und	3·5 A.	=	10·5 Watt,
» » zweiten »	2·7 »	3·2 »	=	8·64 »
» » dritten »	2·0 »	3·0 »	=	6·00 »

Kröber[1]) füllt den Raum zwischen den beiden aus poröser Kohle oder engmaschigen Metallgeweben bestehenden Elektroden mit einer Masse aus, die Flüssigkeit ansaugt, und setzt ihn durch eine Oeffnung am Boden mit Flüssigkeit in Verbindung, die den Boden eines äusseren weiteren Gefässes bedeckt. Die bei der Ladung entwickelten Gase werden getrennt aufgefangen. Haben sie eine bestimmte Spannung erreicht, so bewegen sie einen Kolben, der die Ladung unterbricht.

Secundäre Thermoströme will die Actiengesellschaft »Helios«[2]) dadurch erhalten, dass sie eine Thermosäule, die zur Verhinderung der Wärmeausstrahlung mit einer isolirenden Hülle umgeben ist, durch Wechselströme erhitzt. Nimmt man darauf an der einen oder der anderen Stelle die Hülle ab, so entsteht durch die Abkühlung ein secundärer Strom. Der praktische Nutzen dieser Erfindung ist ein zweifelhafter.[3])

---

[1]) D. P. 71676. — [2]) D. P. 51650/1889 — [3]) Vgl. Waltenhofen, Elektrot. Zeitschr. 1890, 555.

Namen-Register.

Elektro-technische Bibliothek. Band XLVIII.

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE.

ZWEITER BAND.

ANORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

ERSTE ABTHEILUNG.

ELEKTROCHEMIE DER METALLOIDE UND DER ALKALIMETALLE.

VON

DR. FRANZ PETERS.

MIT 41 ABBILDUNGEN.

WIEN. PEST. LEIPZIG.
A. HARTLEBEN'S VERLAG.

Preis 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Franc = 1 R. 80 Kop.

ANGEWANDTE

ELEKTROCHEMIE.

ZWEITER BAND.

ANORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

ERSTE ABTHEILUNG.

ELEKTROCHEMIE DER METALLOIDE UND DER ALKALIMETALLE.

VON

DR. FRANZ PETERS.

MIT 41 ABBILDUNGEN.



WIEN. PEST. LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S VERLAG.

1898.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort.

Während der erste Band die Anwendung der Elektrochemie auf die Herstellung von Primär- und Secundär-Elementen behandelte, giebt der vorliegende zweite eine Zusammenstellung des auf dem Gebiete der anorganischen Elektrochemie bisher Geleisteten. Die elektrolytische Gewinnung der Metalle, die auch sonst Producte hüttenmännischer Thätigkeit sind, wurde nicht in die Darstellung mit aufgenommen, da das Werk sich auf die Beschreibung derjenigen Processe beschränken soll, die im elektrochemischen Laboratorium und in der elektrochemischen Grossindustrie auszuführen sind und bisher betrieben werden. Aus demselben Grunde wurde von einer Behandlung der Galvanoplastik und Galvanostegie abgesehen.

Wegen des grossen Umfanges der anorganischen Elektrochemie musste eine Theilung des zweiten Bandes in zwei Abtheilungen eintreten. Die erste Abtheilung behandelt die Elektrochemie der Metalloide und der Alkalimetalle, die zweite, gleichzeitig mit der ersten erscheinende Abtheilung die der übrigen anorganischen Elemente und Verbindungen mit den oben angegebenen Beschränkungen.

Die Gesichtspunkte, die für die Bearbeitung des ersten Bandes massgebend gewesen sind, waren es auch für die des zweiten. Es wurde eine möglichst lückenlose Darstellung des bisher auf dem Gebiete der anorganischen Elektrochemie Geleisteten angestrebt. Dem Fachmanne soll die Möglichkeit geboten werden, die für die elektrochemische Darstellung der Elemente und anorganischen Verbindungen vorgeschlagenen Processe in systematischer Anordnung leicht überblicken zu können. Dann werden ihm leicht die Mängel und Lücken bei vielen Capiteln in die Augen fallen, sodass das Werk vielleicht auch seinen bescheidenen Theil zum weiteren Ausbau der angewandten anorganischen Elektrochemie beitragen kann. Die ständigen Quellennachweise ermöglichen in bestimmten Fällen ein eingehenderes Studium. Die Fachleute bitte ich, mir Abänderungs- und Ergänzungs-Vorschläge freundlichst zugehen zu lassen. Sie werden bei einer eventuellen Neubearbeitung gern berücksichtigt werden.

So übergebe ich den zweiten Band, für den die Literatur bis Mitte 1897 berücksichtigt worden ist, der Oeffentlichkeit, in der Hoffnung, dass er eine gleich freundliche Aufnahme wie der erste finden werde.

Charlottenburg.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

Die alphabetischen und das Patent-Register, sowie die Literaturnachweise befinden sich am Schlusse der zweiten Abtheilung dieses Werkes, für beide Abtheilungen vereinigt.

Abkürzungen.

A. = Ampère.
Bé. = Beaumé.
D_{qm} = Stromdichte pro Quadratmeter.
$D_{A, qm}$ = Anoden-Stromdichte pro Quadratmeter.
$D_{K, qm}$ = Kathoden-Stromdichte pro Quadratmeter.
E. = Elektromotorische Kraft.
J. = Stromstärke.
KW. = Kilowatt.
Mol. = Molecül oder Moleculargewicht.
O. = Ohm.
Th. = Gewichtstheil.
V. = Volt.
Vol. = Volumen.
W. = Watt.
Wa. = äusserer Widerstand.
Wi. = innerer Widerstand.

I. Metalloide.

1. Wasserstoff.

Wasserstoff kann durch Zersetzung von Wasser erhalten werden. Diese bewirkten Paetz van Troostwyk und Deimann[1]) unter Beihilfe von Cuthbertson schon 1789 durch Entladungen einer mit Reibungselektricität geladenen Batterie. Ritter[2]) benutzte den Strom aus der Elektrisirmaschine 1799, den durch Berührung von Zink mit Silber oder Wismuth entstehenden galvanischen Strom[3]) 1800. Aehnliche Versuche hatten schon früher Ash und A. v. Humboldt[4]) ausgeführt, ohne indessen die Wasserzersetzung dabei direct zu erkennen. Mit Anwendung einer besonderen galvanischen Stromquelle (Volta'schen Säule) zersetzten zuerst Nicholson und Carlisle[5]) 1800 das Wasser. Sie führten sie auch in grösserem Maasstabe aus und construirten, wie viele Forscher nach ihnen, Apparate zum getrennten Auffangen des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Die Zersetzung erfolgt nach A. P. Sokolow[6]) schon bei einigen Hundertstel Volt.

---

[1]) J. de Phys. (1789) 2, 180. — [2]) Gilb. Ann. (1799) 2, 154; vgl. a. J. W. Ritter, Elektr. Syst. der Körper, Leipzig, 1805, S. 174. — [3]) Beitr. zur Kenntniss d. Galvanism. (1800) 1, 252; vgl. a. E. Hoppe, Elektrot. Zeitschr. (1888) 9, 86. — [4]) A. v. Humboldt, Gereizte Muskelfaser (1797) 1, 472. — [5]) Nicholson's J. (1800) 4, 179; Gilb. Ann. 6, 340. — [6]) Wied. Ann. (1896) 58, 209.

Verwendet man bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser Palladium als Kathode, so absorbirt es nach Graham[1]) in Blechform 200 Vol., in Drahtform 936 Vol. Wasserstoff. Dieser occludirte Wasserstoff ist ein starkes Reductionsmittel. Er reducirt z. B. nach Gladstone und Tribe arsenige Säure zu Metall unter Entwicklung von Arsenwasserstoff. Andere Metalle zeigen diese Absorption des Wasserstoffes in geringerem Maasse.[2]) Die Bildung von Blei- und Arsenhydrid bei Verwendung hoher Stromdichten hat Reed[3]) unter Verwendung der verschiedensten Elektrolyte studirt.

Wie der Sauerstoff soll auch der Wasserstoff, nach dem Urtheile mancher Forscher, bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in einer activen Modification erhalten werden können, die stärker reducirend wirkt als das auf rein chemischem Wege gewonnene Gas. Die hierher gehörigen Untersuchungen von Osann[4]) Jamin[5]), Brunner[6]) und Crova[7]) sind aber theils mit kleinen Fehlern behaftet, theils lassen ihre Resultate auch eine andere Erklärung als die ihnen aufgezwungene zu.[8])

Der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff zeichnet sich durch grosse Reinheit aus und ist deshalb vortheilhaft zum Bleilöthen und Platinschmelzen zu verwenden.[9]) Er wird jetzt von den Vereinigten chemischen Fa-

---

[1]) Compt. rend. (1869) 68, 101; Pogg. Ann. (1869) 136, 317 und 1069. — [2]) S. Wn. §§ 713—721. — [3]) J. Frankl. Inst. (1895) 139, 283. — [4]) Pogg. Ann. (1855) 95, 311; 96, 510; (1856) 97, 327; J. prakt. Chem. (1864) 92, 20. — [5]) Compt. rend. (1854) 38, 443. — [6]) Mitth. naturf. Gesellsch. Bern (1864) Nr. 555, S. 17. — [7]) Mondes (1864) 5, 210. — [8]) Vgl. de la Rive, Arch. ph. nat. (1854) 25, 275; A. Brewster, Bull. Soc. chim. (1866) 8, 23. — [9]) Jahrb. Elektroch. (1895) 2, 117.

briken in Leopoldshall bis auf 200 Atm. comprimirt in Stahlflaschen in den Handel gebracht. Meist wird er bei anderen elektrolytischen Processen, namentlich in der Alkaliindustrie als Nebenproduct gewonnen. Von den selbstständigen technischen Darstellungsweisen, die weniger Bedeutung besitzen, seien folgende erwähnt.

D. Tommasi[1]) will bei der Schwefelsäure-Elektrolyse den Wasserstoff dadurch frei von Sauerstoff erhalten, dass er diesen an die Kupferanode bindet. Im Allgemeinen müssen aber die elektrolytischen Zellen, in denen verdünnte Schwefelsäure oder besser, wegen des billigeren Elektrodenmaterials (Eisen oder Nickel), das man dann verwenden kann, Alkalilösung zersetzt werden soll, natürlich mit Einrichtungen zur getrennten Ableitung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sowie mit Trockenapparaten und Gasometern für diese Gase versehen sein.

Fig. 1.

Um comprimirtes Gas ohne Hilfe von Pumpen herzustellen, richtet Dmitri Latchinoff[2]) die Zellen folgendermaassen ein. Der mit herausgekrümmtem Boden versehene als Kathode dienende Gusstahlcylinder *a* (Fig. 1), der mit einem flachen oder convexen aufgebolzten Deckel verschlossen werden kann, enthält auf einer nicht leitenden Unterlage *n* ein die Anode darstellendes Eisenrohr *b*

[1]) T., 105. — [2]) D. P. 51996 vom 20. 11. 1888; Zeitschr. El. (1894) 338, 364, 382.

mit Ablenkungsconus *g*, der den am Boden entwickelten Wasserstoff nach den Wänden zu führt, und Leiter *k*. Unter den Mündungen des im Deckel angebrachten centralen Stutzens *a* und seitlichen Stutzens *e* befindet sich an langen und dicken cylindrischen Schwimmern *s* aus Holz oder paraffingetränktem Kork, die durch in der Zeichnung weggelassene, seitlich durchlöcherte kurze Rohre oder Ringe geführt werden, je ein Ventilconus. Die Trennung der Gase erfolgt durch die weite cylindrische Haube *d* aus Ebonit oder anderem nichtleitenden Materiale. In den dadurch geschaffenen beiden Abtheilungen der Zelle wird der Gasdruck, wenn er auch in den Gasometern verschieden ist, durch das Eingreifen der Schwimmerventile immer gleich bleiben. Steigt das Flüssigkeitsniveau in der mittleren Abtheilung, so verengert oder schliesst das Ventil den Gasabzug; das Gas häuft sich also an und drückt das Niveau zurück.

Sollen die Gase auf gewöhnliche Art durch Pumpen comprimirt werden, so können die Zellen aus Thon, Glas etc. bestehen. Sie enthalten entweder zwei Kohlekathoden und eine Bleianode, wenn zur Füllung Schwefelsäure (10 bis 15procentig) gebraucht wird, oder drei Eisenelektroden aus Blech oder Gewebe, wenn der Elektrolyt aus Natronlauge (10procentig) besteht. Verticale Riffen an den Metallelektroden begünstigen das Aufsteigen der Gasbläschen. Diese sammeln sich in einer dreitheiligen Glocke, deren Ränder oben in die Flüssigkeit tauchen. Mit Asbestgewebe oder dergleichen überzogene Ebonitrahmen verhindern die Wiedervereinigung der Gase.

Weniger zerbrechlich als diese Wannen sind solche aus Metall, die dann gleichzeitig als Kathode dienen. Die Eisenanode ist von einem oben offenen Kasten aus Pergamentpapier, der durch Ebonitstäbe versteift wird, umgeben. Die zweikammerige Glocke passt genau in den viereckigen Zersetzungskasten. Da sie nicht isolirt ist, müssen die Wände des inneren, für die Aufnahme von Sauerstoff bestimmten Raumes unten mit Ebonit oder Schiefer belegt werden, damit sich dem Sauerstoff nicht Wasserstoff beimengt. Für 300 A. wird eine 90 × 50 cm grosse Anode verwendet. Die inneren Dimensionen der Wanne sind dann 50 × 100 × 11 = = 60 l.

Hat man 600 A. zur Verfügung, so leitet man den Strom durch drei parallel geschaltete Reihen von Zellen. In jeder Reihe stehen 44 mit 3 × 5 dcm grossen Elektroden. In 60 Stunden kann man mit einem Gesammtkosten-Aufwande von 1560 Frs. (in Petersburg) 640 m^3 Wasserstoff und 320 m^3 Sauerstoff herstellen.

Kleinere Apparate bestehen aus paraffinirten Holzkästen, in denen nahe bei einander Eisenplatten in Serienschaltung hermetisch eingefügt sind. In die dadurch gebildeten Kammern hängen vom Deckel herab kurze Scheidewände hinein, die sich nach unten in Pergamentpapierblättern fortsetzen. In einer zweireihigen Batterie von 40 1·4 m hohen und 2 m langen Wannen mit 7 × 10 m grossen Elektroden liefern 300 A. und 110 V. 5·5 m^3 Wasserstoff und 2·75 m^3 Sauerstoff in der Stunde. Von der Amortisation und Verzinsung des Anlagecapitals abgesehen, kosten 2 m^3 Wasserstoff und 1 m^3 Sauerstoff etwa 80 Kopeken.

Schon früher hat d'Arsonval[1]) Wasserstoff und Sauerstoff durch Zersetzung von Kalilauge im Grossen dargestellt. Er verwendete eiserne Cylinder mit einer inneren Zelle aus durchlöchertem Eisenblech, das mit Leinwand umwickelt war. Auch Delmard[2]) zersetzt verdünnte Natronlauge zwischen zwei concentrischen Eisenröhren. Der Deckel der inneren Röhre, die unten offen, durchlöchert und mit Asbest überzogen ist, schliesst auch die äussere. Einen ähnlichen Apparat beschreibt Renard[3]), der mit 13procentiger Natronlauge arbeitet und seit 1887 sich damit beschäftigte. Das äussere Gefäss ist Kathode.

Zur continuirlichen Speisung der Zersetzungszelle mit 15 procentiger Natronlauge bringt Bell[4]) über ihr ein Gefäss an, aus dem die Flüssigkeit durch ein Asbestgewebe, das von oben nach unten von capillaren Stofffasern, Leinen, Baumwolle u. s. w. durchzogen ist, herausgesaugt wird. Dieses legt sich in Form eines Mantels zwischen zwei schmiedeeiserne, als Elektroden dienende Hohlkörper von beliebigem Querschnitte. Fein zerstückeltes Flusseisen oder ein anderer gut zertheilter Leiter, der von dem Elektrolyten nicht angegriffen wird, füllt den Raum zwischen den Cylindern und dem Asbestmantel aus. Die nicht zersetzte, im Ueberschusse zugeführte Lauge steigt in einem seitlichen gläsernen Standrohr in die Höhe, so dass der Zersetzungsvorgang beobachtet werden kann und der Zersetzungsraum nach aussen abgeschlossen ist. Die directe Berührung des Asbestmantels mit den Elektroden kann auch auf andere Weise, wie

[1]) L'Électricien (1891) [2], 1, 41. — [2]) D. P. 58282. — [3]) L'Électricien (1890) 1171. — [4]) D. P. 78146 vom 31. 10. 1893.

vorher beschrieben, erreicht werden. Es muss nur dafür gesorgt werden, dass die Gase freien Abzug haben. Beispielsweise kann der innere Hohlkörper wegfallen und der Asbestmantel zwischen zwei engen Windungen von Stahldraht eingeklemmt werden. Um zu verhüten, dass während der Elektrolyse die Lösung am und im Mantel zu concentrirt wird, giebt man in das obere Gefäss von Zeit zu Zeit eine verdünntere Lösung des Elektrolyten oder reines Wasser.

Grosse Dauerhaftigkeit und geringen inneren Widerstand soll der Apparat von Siemens Bros. & Co. und Obach[1]) besitzen. Er besteht aus einem geschlossenen, cylindrischen, mit Wärmeschutzmasse umhüllten Gefässe, das auf isolirenden Füssen steht. In ihm sind ineinander isolirt zwei Eisenblechcylinder aufgestellt, die als Anode und Kathode dienen und durch ein Diaphragma aus Eisendrahtgaze getrennt sind. Die Glocke, an der dieses hängt, dient zugleich zum Auffangen des Sauerstoffes, während sich der Wasserstoff in dem ringförmigen Raume zwischen Glocke und äusserem Gefässe sammelt.

P. Garuti[2]) lässt in den Elektrolyten, der sich in einem mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten befindet, einen unten offenen Kasten aus Metall eintauchen. Durch eingelöthete Scheidewände werden mehrere, ebenfalls unten offene Kammern gebildet, in denen abwechselnd die positiven und negativen Elektroden mit Stromzuleitungen isolirt angeordnet sind. Die einzelnen Kammern communiciren durch obere Oeffnungen abwechselnd mit glockenartigen Räumen, so dass sich in diesen die ent-

---

[1]) E. P. 11973/1893. — [2]) D. P. 83110 vom 26. 7. 1892; A. P. vom 19. 2. 1895; E. P. 16588/1892.

wickelten Gase getrennt von einander ansammeln. In Folge dieser Ausführung stehen sie unter einem gewissen Flüssigkeitsdruck, und können daher bequem zu beliebiger Benutzung weiter geleitet werden. Aus gleichem Grunde machen sich etwaige Undichtigkeiten durch Aufsteigen von Gasbläschen rasch bemerkbar.

a) Wasser.

Die Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff (Knallgas) zu Wasser findet u. A. durch den elektrischen Funken statt.[1]) Fängt man die bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser erzeugten Gase in einer über beide Elektroden gestülpten Glocke auf, so vereinigen sie sich allmählich.[2]) Diese langsame Verbrennung leiten nach Faraday[3]) auch Platin- oder Goldplatten ein, die in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, oder in Alkalisalz-Lösungen als Elektroden, besonders als positive gedient haben.

Durch Wechselströme, die von dünnen Metalldrähten aus durch angesäuertes Wasser gehen, wird an jeder Elektrode eine explosive Gasmischung gebildet, die weniger als ein Drittel des Volumens an Sauerstoff enthält. Trotz der Anwesenheit von Wasserstoff entsteht auch Ozon.[4])

E. Reichert[5]) will das specifische Leitungsvermögen, das eine charakteristische und fundamentale

---

[1]) Vgl. Humboldt, Gay-Lussac, Gilb. Ann. 20, 49; W. Henry, Ann. Phil. 25, 462; Turner, Edinb. Phil. 12, 311; Regnault u. Reiset, Lieb. Ann. (1846) 59, 208; Bunsen, Gasom. Meth. 258. — [2]) Jacobi, Pogg. Ann. (1847) 70, 105; Poggendorff, Pogg. Ann. (1847) 70, 201. — [3]) Exp. Res. Ser. 6, 1834. — [4]) El. (1888) 21, 237. — [5]) Zeitschr. anal. Ch. (1889) 28, 1.

Eigenschaft natürlicher Wässer ist, zur Bestimmung der im Wasser vorhandenen fixen Bestandtheile benutzen. Eine ähnliche Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers hat schon vorher Carpené[1]) vorgeschlagen.

α) Reinigung von Gebrauchswasser.

Reines Wasser leitet die Elektricität so gut wie gar nicht. Die im Wasser enthaltenen Mikroorganismen werden durch die physiologischen Wirkungen des Stromes nicht beeinflusst und in ihrer Lebensthätigkeit nicht gehindert. Da aber alles natürlich vorkommende Wasser Salze enthält, so ist es der Elektrolyse zugänglich. Unter bestimmten Verhältnissen können sich dabei Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bilden, die organische Beimengungen und niedere Organismen durch Oxydation zerstören können. Auch Ammoniak und salpetrige Säure werden oxydirt. Kohlen sind nach G. Oppermann[2]) als Elektroden nicht geeignet, da sie das gebildete Ozon und Wasserstoffsuperoxyd durch Contactwirkung gleich wieder zerlegen. Man muss vielmehr Elektroden aus Platin oder verplatinirtem anderen Metall verwenden, und diese dürfen nicht gross und umfangreich sein. Das Wasser wird stark abgekühlt. Der Strom soll relativ hoch gespannt sein. Die Gase werden durch starken Druck in das hin und wieder heftig durcheinander gerüttelte Wasser hineingepresst. Einleiten von Sauerstoff während der Elektrolyse dürfte auf die quantitative Ozon-Erzeugung keinen Einfluss ausüben. Vielleicht empfiehlt es sich, den Wasserstoff getrennt aufzufangen. Das elektrolysirte

[1]) Elettricità (1887) 659. — [2]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 97.

Wasser besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und einen brechenerregend wirkenden widerlichen Geschmack. Diese lassen sich nach Verf.[1]) entfernen durch eine nachbehandelnde Elektrolyse mit Aluminium-Elektroden. Durch das entstehende Aluminiumhydroxyd findet zugleich eine vollständige Klärung statt.

Für den Grossbetrieb stellt G. Oppermann Ozon und Wasserstoffsuperoxyd enthaltendes Knallgas aus stark abgekühlter, im Verhältnisse 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure mit Elektroden aus Platindraht und hochgespannten Strömen her und leitet es unter starkem Drucke durch das Wasser. Während das seiner wirksamen Bestandtheile beraubte Knallgas mit Luft gemischt zum Betriebe von Gasmotoren verwendet werden kann, durchfliesst das mit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd beladene Wasser stufenförmig angeordnete, gemauerte und cementirte Bassins mit verticalen Aluminiumelektroden, in denen es mit Strömen von niederer Spannung und grösserer Intensität elektrolysirt wird. Dann geht es in Klärbassins und zuletzt in Filter, die z. B. aus porösen Sandsteinplatten bestehen.

Für den Kleinbetrieb bringt man in Fässern aus Holz oder emaillirtem Eisen von etwa 1 hl Inhalt in halber Höhe ein paar horizontale Elektroden aus Platindraht oder gut verplatinirtem Silberdraht in Form flacher Uhrfedern und am durchlochten Verschlussdeckel hängend ein paar verticale grosse und dicke Aluminiumbleche an. Das Wasser wird durcheinander gerührt. Die Fässer haben als Ansatz eine kurze weite Röhre, in der das Wasser durch Tuch filtrirt wird, und die einen Verschluss-

[1]) D. P. 76858 vom 1. 6. 1893.

kopf mit Ablaufhahn besitzt. Man elektrolysirt zunächst mit 50—60 A. und 110 V. unter Benutzung der Platin-Elektroden, bis das Wasser Jodzinkstärkelösung intensiv blau färbt, und dann nach Ausschaltung der Platin- und Einschaltung der Aluminium-Elektroden mit 50—65 V. weiter. Die gewöhnlichen Wasser-Bacterien, pathogene Mikroorganismen, niedere Thiere und Algen, sowie organische Substanzen werden zerstört, Ammoniak und salpetrige Säure ganz oder zum grössten Theil in Salpetersäure übergeführt und bei anhaltender und intensiver Wirkung auch der faulige Geruch vernichtet.

Carpené[1]) hat Versuche zur Entfernung der Magnesium- und Calciumsalze aus dem für Färbereien, Spinnereien und den Hausgebrauch bestimmten Wasser mit Platinelektroden angestellt.

Tindall und Schneller[2]) glauben nicht, dass die Sterilisation von Wasser durch Elektrolyse hinreichend billig ist und ein verwendbares Product liefert. Sie wollen deshalb erst Ozon durch elektrische Entladungen herstellen (s. später) und dieses dann in das Wasser einblasen. Wie Busefils[3]) mittheilt, erhalten Tindall und van Ermengen so aus Flusswasser ein klares, sehr gutes Trinkwasser. Auch F. Salzmann[4]) hält das Ozon für den eigentlichen Sterilisator und empfiehlt deshalb, bei der Wasserreinigung nur mit Gleichstrom zu arbeiten.

Zur Ozonisirung des Wassers lässt es Riefstahl[5]) in Blasen unter Anwendung von Pumpen durch den Apparat streichen, oder er lässt das durch einen Centrifugalapparat zerstäubte Wasser durch den Ozonraum schleudern.

---

[1]) L'elettricità (1889) 16. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 484. — [3]) L'Étinc. Él. (1896) 54. — [4]) Elektrot. Zeitschr. (1888) 420. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 340.

Dittrich[1]) lässt das Wasser durch eine durchlöcherte Schlange durchfliessen.

Der Vorschlag von Marquand,[2]) Kesselsteinbildung durch Elektrolyse des Wassers zu verhindern., ist sicher ganz unausführbar. Viel Werth haben wohl auch die ähnlichen Verfahren von Rusden,[3]) Kotyra,[4]) Hannay,[5]) Burcey,[6]) Langstaffe,[7]) Dolby,[8]) Faunce[9]) nicht.

Bennett und Tellefsen[10]) laden abwechselnd den Kessel mit Elektricität und entladen ihn durch Kurzschluss.

Collins[11]) presst, um die sterilisirende Wirkung der Elektrolyse zu erhöhen, gleichzeitig Sauerstoff durch das im Zickzack strömende Wasser.

K. Salzberger[12]) versetzt das unreine Wasser mit Kalk und übersättigt mit Kohlensäure. Nachdem es seinen Schlamm abgesetzt hat, wird es elektrolysirt unter Verwendung von jalousieartigen, gleichpoligen Elektroden, die sich um eine anderspolige, ringförmige Elektrode drehen. Die sich entwickelnde Kohlensäure geht in den Sättigungsbehälter zurück. Das Wasser geht in ein zweites Klärbassin.

Um Calcium- und Magnesium-Carbonate und -Sulfate aus dem Wasser zu entfernen, setzt Villon[13]) eine diesen Salzen äquivalente Menge Natriumnitrat zu und elektrolysirt mit Bleielektroden. Es entsteht Natriumhydroxyd, das die Kalk- und Magnesiasalze fällt unter Uebergang in Natriumcarbonat und -Sulfat. Diese fällen das an der Anode entstandene Bleinitrat. Die Niederschläge

[1]) El. Rev. (1891) 19, 108. — [2]) E. P. 8396/1887. — [3]) E. P. 14209/1887. — [4]) E. P. 8749/1887. — [5]) L'Électricien (1888) 191. — [6]) A. P. 376579. — [7]) E. P. 8003/1888. — [8]) Bull. intern. de l'él. (1890) 158. — [9]) A. P. 488579, 505942. — [10]) E. P. 6105/1892. — [11]) El. Rev. (1892) 31, 700; E. P. 11989/1892. — [12]) D. P. 75877 vom 6. 9. 1893. — [13]) El. Rev. (1894) 35, 174.

setzen sich rasch zu Boden. Was geschieht aber mit dem gebildeten Bleinitrat? In einer Stunde sollen 250 l Wasser gereinigt werden können, mit 5 Centimes Kosten für das Liter. Billigkeit, Wirksamkeit und keine fortwährende Ueberwachung erfordernder Verlauf werden als Vorzüge des Processes gerühmt.

Leeds behandelt das durch zwei Filter gehende Wasser zwischen diesen in einem geschlossenen Gefässe mit elektrolytisch erzeugten Gasen.

O. H. Jewell[1]) ordnet die elektrolytische Vorrichtung direct an den Filtrirapparaten an. Bei ihr ist (Fig. 2 auf S. 14) entweder über der einen der beiden in dem Filtrirbehälter aufgehängten Elektroden *G H* der Ausguss des Speiserohres *b* angebracht, oder die eine als Rohr hergestellte und mit der anderen durch Isolatoren verbundene Elektrode bildet die Verlängerung des nach aufwärts gerichteten Ausgusses des Speiserohres. In Verbindung hiermit wird eine zur Aufnahme, beziehungsweise Bildung von festen, flüssigen oder gasförmigen Reagenzien dienende, mit dem Speiserohr B^1 in Verbindung gebrachte Vorrichtung *EB* angeordnet. Diese presst das Reagenz mit dem zu reinigenden Wasser in das Filter, wo das Reagenz die durch den elektrischen Strom zersetzten Substanzen niederschlägt. D^1 sind Vertheiler zum Einführen von Waschwasser in das Filtermaterial.

Die Unreinigkeiten in Salzsoole will Collins[2]) durch Ströme von nicht mehr als 2·5 V. zersetzen. Diese greifen das Salz nicht an. Die Elektroden stecken theilweise in Sand, durch den die Soole filtrirt.

---

[1]) D. P. 45112. — [2]) A. P. 459236.

Seewasser will er[1]) durch zweimalige Elektrolyse mit dazwischen liegender Filtration reinigen.

Fig. 2.

β) Reinigung von Abwässern.

Die Methoden zur Reinigung von Schmutzwässern benutzen theils, wie die zur Behandlung von Gebrauchswässern, den bei der Elektrolyse des nicht mit Chemi-

---

[1]) E. . 15251/1891.

kalien versetzten Wassers an der Anode entstehenden Sauerstoff oder seine Verbindungen, theils, und zwar häufiger, das nach Zusatz von Chloriden entstandene Chlor oder vielmehr die Hypochlorite, die es bei der Einwirkung auf die gleichzeitig entstehenden Hydroxyde bildet.

Zur ersten Classe der Reinigungsmethoden ist die von W. Webster jun.[1]) zu rechnen. Er elektrolysirt das Wasser zwischen Eisenelektroden. Zwischen je zwei Platten herrscht eine Potentialdifferenz von etwa $2^1/_2$ V. Auch Aluminiumelektroden mit einigen Eisenplatten[2]) oder solche aus Gusseisen mit grösseren Graphitplatten hat er[3]) vorgeschlagen. Der ersten elektrolytischen Behandlung kann eine zweite zwischen Kohlenelektroden und unter Zusatz verschiedener chemisch wirkender Körper folgen. Bei dem Processe können auch Ammoniak und andere im Abwasser enthaltene Körper gewonnen werden.[4]) In Salford bei Manchester[5]) baute die Electrical Purification Association einen 25 m langen Canal, der 13.000 l Wasser in der Stunde durchliess. In ihn wurden 364 Eisenplatten von je 2 Centnern Gewicht eingesetzt und abwechselnd mit den Polen einer Dynamo zu 50 A. und 50 V. verbunden. In einigen Monaten verloren die Elektroden über 1 Ctr. an Gewicht. Das abfliessende Wasser war nach C. Bell[6]) gut. Mit 1 P. konnten in 24 Stunden 170 m^3 Londoner Abwasser gereinigt werden.[7])

---

[1]) E. P. 472 u. 1383/1888. — [2]) A. P. 383184. — [3]) E. P. 1105/1888. — [4]) E. P. 15760,1887. — [5]) Vgl. Grimshaw u. Candy; El. Rev. (1892) 30, 248 u. 340; Burghardt. El. Eng. (1892) 10, 89; El. Rev. N.-Y. (1892) 21, 54. — [6]) El. Eng. London (1891) 7, 166. — [7]) Electrician London (1890) 22, 588.

J. Webster[1]) schätzte die Kosten auf 13 Shilling für eine Million Gallonen (1 G. = 4·54 l).

Die Wirkung beruht nach Cl. Fermi[2]) auf einem physikalischen und einem chemischen Processe. Es bildet sich Eisenoxydhydrat, das die suspendirten Stoffe zum Theil niederschlägt. Ein anderer Theil sammelt sich in Folge der Gasentwicklung an der Oberfläche. Ferner bewirkt der elektrische Strom mannigfache Zersetzungen, durch die Ammoniak, Sauerstoff und Chlor gebildet werden. Die beiden letzteren können leicht oxydable organische Substanzen oxydiren. Die Keime werden durch den Strom wie alle suspendirten Stoffe nur niedergeschlagen. Sie können auch zerstört werden, wenn genügend freies Chlor vorhanden ist oder durch Kochsalz-Zusatz gebildet wird. Die Reinigung ist um so schneller und vollkommener, je stärker der Strom, je grösser die Elektroden und je länger die Dauer der Elektrolyse sind. J. König und C. Remele[3]) können die Wirksamkeit des Verfahrens nur in der Bildung von Hydroxyden erblicken, welche die Verunreinigungen mit niederreissen. Als ein gewisser Vorzug ist es zu betrachten, dass die Umsetzung stöchiometrisch verläuft, die Flüssigkeit also, wenn sie neutral war, auch neutral bleibt. Die Einführung des Verfahrens wird sich nur da empfehlen, wo bessere Methoden, wie z. B. die Berieselung, ausgeschlossen sind, und wo billige Naturkräfte zur Erzeugung der Elektricität zur Verfügung stehen.

---

[1]) Chem.-Ztg. (1889) 13, 468; vgl. a. Soc. Chem. Ind., London Sect. 1. 12, 1890; Chem.-Ztg. (1890) 14, 1658. — [2]) Arch. Hyg. (1891) 13, 207; vgl. Zeitschr. angew. Ch. (1891) 681. — [3]) Arch. Hyg. (1897) 28, 185.

Dem Webster'schen ähnlich ist das Verfahren der Stanley Electric Co.[1]) in Philadelphia. Nach der Elektrolyse wird das Wasser zerstäubt,[2]) wodurch das Entweichen der Wasserstoffbläschen und die Klärung beschleunigt werden sollen. Oppermann[3]) schickt das elektrolysirte Wasser durch einen sich windenden Canal, dann über Wasserräder und erhitzt es schliesslich durch Widerstandsspiralen. Roeske[4]) lässt das Wasser durch Eisenspäne fliessen, stellt gleichzeitig den Strom an, filtrirt und presst die Luft durch.

Harwood[5]) arbeitet mit unzerstörbaren Elektroden und fängt den Wasserstoff gesondert auf. Auch Blanck Smith[6]) wollen unreine Wässer mit bestem Erfolge elektrolysirt haben.

Wie schon oben angedeutet, versprechen die Reinigungsverfahren mehr Erfolg, bei denen elektrolytisch gebildetes Chlor oder vielmehr Hypochlorit zur Wirkung kommt. Dieses hat auch W. Webster[7]) schon in seinem ersten Patente vorgesehen und sich die Zerstörung organischer Substanzen im Wasser durch elektrolytisch erzeugtes Chlor schützen lassen.

Das bekannteste unter diesen Verfahren und dasjenige überhaupt, das am meisten von sich reden macht, ist das von E. Hermite, E. J. Paterson und C. F. Cooper[8]). Es beruht nach Farman[9]) darauf, das Meerwasser oder eine geeignete Mischung von Natrium- und Magnesiumchlorid elektrolysirt und mit der so er-

[1]) Bull. intern. de l'él. (1890), 18. — [2]) A. P. 481979. — [3]) A. P. 506248. — [4]) D. P. 65648. — [5]) E. P. 2761/1888. — [6]) El. Rev. (1888) 22, 345. — [7]) E. P. 1383 vom 21. 1. 1887; vgl. a. El. Rev. (1894) 34, 10. — [8]) E. P. 15384 vom 10 11. 1887. — [9]) Bull. soc. intern. des Électr. (1895) 12, 51; Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 68.

haltenen »Hermitin«[1]) genannten Desinfectionsflüssigkeit gespült wird. Die Apparate sind sehr einfach. Das tragbare Modell *C* (Fig. 3), mit dem in der Stunde 250 g Chlor hergestellt werden können, enthält zwei Wellen, die eine Reihe von Zinkscheiben als Kathoden tragen und durch zwei Schrauben ohne Ende in Bewe-

Fig. 3.

gung gesetzt werden. Die Scheiben schaben gegen Zinkmesser, damit der Magnesianiederschlag, der sich allmählich auf ihnen bildet, entfernt wird. Zwischen jeder dieser Scheiben liegen vier Glasstangen, die mit einer als Anode geschalteten Platindrahtgaze[2]) bedeckt sind. Die Flüssigkeit fliesst nach ihrem Durchgange durch den Elektrolyseur E in zwei Reservoire *A* und *B*,

[1]) Ueber die Natur des Hermitins haben Cross, Bevan und Hurter Untersuchungen angestellt, J. Soc. Chem. Ind. (1887) 6, 170, 246, 857; (1888) 7, 292, 727; Ind. (1888) 5, 520. — [2]) D. P. 78766.

aus denen sie durch eine Pumpe so lange nach *E* zurückgedrängt wird, bis der verlangte Chlorgehalt erreicht ist. Der Apparat wird von einer Dynamo zu 2500 bis 3000 A. bei 6 V. bedient. Eine schematische Skizze des Elektrolyseurs giebt nach P. Schoop[1]) Fig. 4. Es kann[2]) auch ein Gemisch von Magnesium- oder Calciumchlorid mit Natriumchlorid oder Aetznatron elektrolysirt werden.

Fig. 4.

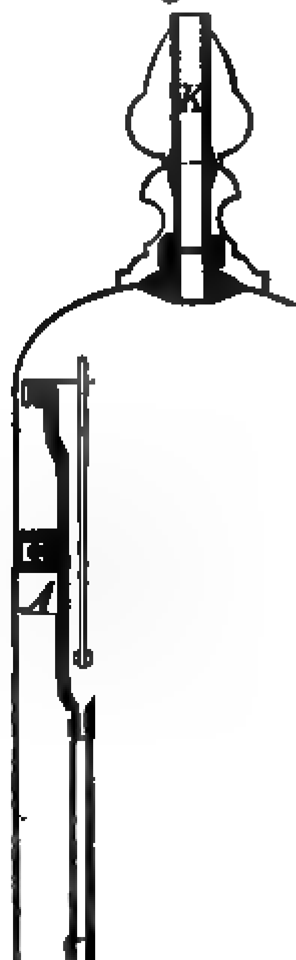
Um hochgespannte Beleuchtungsströme benutzen zu können, bauen E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper[3]) den in Fig. 5 und 6 auf S. 20 u. 21 dargestellten Apparat. Die Zinkrohre oder verzinkten Rohre *A* als Kathoden und die Platindrähte *B* als Anoden sind in Serie geschaltet. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird durch Rohre *a* aus nichtleitendem Materiale den einzelnen Zinkrohren von *C* aus zugeführt und als schwache Hypochloritlösung durch das Sammelrohr *D* nach ihrem Bestimmungsorte geleitet. In der den Apparat be-

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 351. — [2]) E. P. 5393 vom 18. 4. 1887. — [3]) D. P. 83069 vom 23. 11. 1894, E. P. 6497/1894.

deckenden Glocke ist oben ein Rohr *K* zum Entlassen etwa sich entwickelnder Gase eingesetzt.

Nach einer neueren Verbesserung derselben Erfinder[1]) wird eine durchlöcherte Glasplatte so mit Platin-

Fig. 5.



draht bezogen, dass dieser auf beiden Seiten der Platte ein Netzwerk bildet. Sämmtliche Drähte werden oben zu einem Strange vereinigt und in einer Schrauben-

[1]) E. P. 10929/1895.

klemme befestigt. In diese ist durch eine Oeffnung der Glasplatte hindurch eine zweite Klemme eingeschraubt, die zur Verbindung mit dem Leiter der Elektricitätsquelle dient. Das obere Ende der Platte ist durch eine Schutzhülle verstärkt. Statt eines Zinkrohres können als Kathode auch Zinkplattenpaare dienen. Dann ist eine besondere Zelle aus nichtleitendem Materiale nöthig.

Fig. 6.

c

Eine andere Elektrolysirbatterie derselben Erfinder,[1] die auch zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten vorgeschlagen wird, besteht aus hinter einander geschalteten Zersetzungsröhren aus nichtleitendem und widerstandsfähigem Materiale. In jeder befindet sich ein Zinkcylinder als Kathode und ein Platin- oder platinirter Kupferdraht als Anode. Der Elektrolyt wird in die erste Zelle unten eingeleitet und durchfliesst die anderen von oben nach unten. Jede Batterie ist mit einer automatischen Regulirvorrichtung für die Flüssigkeit und den elektrischen Strom versehen.

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 289.

Die Spülvorrichtung von E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper[1]) besteht aus Elektrolysirapparaten, in denen die Desinfectionsflüssigkeit hergestellt wird, und einem Apparate, der den Strom selbstthätig schliesst, wenn die Spülflüssigkeit aus dem Reservoir fliesst, und unterbricht, wenn der Ablauf gesperrt ist.

Das in den vorher beschriebenen Apparaten hergestellte Chlor kostet[2]) im Zustande der Unterchlorsäure 0·50 Frs. pro Kilogramm. Nach Erfahrungen[3]) in Ipswich in England war 1 g Chlor für 1 Einwohner und 24 Stunden nöthig, um die Gossen vollständig geruchlos zu machen. Daraus ergiebt sich eine Jahresausgabe von 0·1825 Frs. für 1 Einwohner. Muss das Seewasser künstlich aus gereinigtem Salze hergestellt werden, so wächst sie auf 0·90 Frs. Sie verdreifacht sich in beiden Fällen, wenn eine vollständige Reinigung und Sterilisation erzielt werden soll. Wenn Abfuhrstoffe zum Heizen der Kessel in der elektrischen Centrale verwendet werden können, soll[4]) die elektrolytische Abwässer-Reinigung billiger als andere Verfahren sein.

Ueber den Werth des Hermite'schen Reinigungsverfahrens[5]) haben H. Roscoe, J. Lunt und Ruffer[6]) in einer Anlage in Worthington[7]) umfassende Versuche

---

[1]) D. P. 81967 vom 28. 8. 1894. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 68. — [3]) Die Beschreibung einer Anlage in Rouen s. Lum él. (1889) 33, 87. — [4]) El. World (1898) 21, 161. — [5]) Vgl. u. a. Rigaut, Lum. él. (1892) 46, 478; (1893) 50, 501 (Anlage in Rouen); de Nansouty, Gén. civ. (1892) 21, 481. — [6]) J. Soc. Chem. Ind. (1895) 225; Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 69, 88, 107; vgl. a. The Lancet (1894) 1326; Klein, Brit. Med. J. (1894) 1254; A. Piton, Expériences relatives a l'eau de mer électrolysée systeme Hermite, Paris. — [7]) Deren Beschreibung s. a. Industries (1894) 16, 258, 290.

angestellt, aus denen sie folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Elektrisch zersetztes Seewasser[1]) von 0·5 g Chlor per Liter, das Hermite zum Gebrauche vorschlägt, ist sehr unbeständig und verliert über 90% seiner Stärke in 24 Stunden, ist daher als Desinfectionsmittel ganz nutzlos. Eine Dynamomaschine, die 250 A. und 6 V. liefert, muss circa 2½ Stunden laufen, um 1000 l oder 220 Gallons elektrisch zersetztes Seewasser von 0·5 g Chlor per Liter herzustellen, während sie fast 5 Stunden beansprucht, um eine Lösung von 0·75 g zu erzeugen. Eine Lösung von 0·75 g oder 1 g ist weit haltbarer als eine solche von 0·5 g; denn während die letztere in 24 Stunden 90% verliert, erleidet erstere in gleicher Zeit nur eine Einbusse von 34%, beziehungsweise 10%. Eine Sterilisation kann nur mit frisch bereiteten Lösungen erzielt werden. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst grosser Stärke ist unfähig, feste Fäcalstoffe zu zerstören oder aufzulösen und wird das Innere von harten Stuhlgängen selbst nach verlängerter Durchweichung nicht sterilisiren. Die Hermite-Flüssigkeit von 0·25 g Stärke wirkt als vorzüglicher Geruchszerstörer.

Lambert[2]) konnte nicht finden, dass das Hermitin kräftiger desodorisirend wirke als ein anderes gleichgrädiges Hypochlorit. Hingegen zersetzt es sich viel rascher als Chlorkalk und Natriumhypochlorit. Nach Untersuchungen von Kelly[3]) und Arsandaux vermag das Hermitin Defäcationsmassen nicht einmal den Ge-

[1]) Ueber den Gebrauch zur Schiffsdesinfection vgl. El. Rev. (1891) 29, 240. [2]) Bull. Soc. chim. vom 5. 7. 1894 — [3]) Report of. M. Hermite's treatement of sewage; vgl. a. Dingl. (1894) 96.

ruch zu nehmen, sondern modificirt ihn nur, weil die Lösung zu verdünnt ist (0·6 g wirksames Chlor im Liter). Zur raschen und zuverlässigen Desinfection in grossem Massstabe ist die Flüssigkeit unverwendbar. Zudem ist die Sterilisation, trotz ihrer Unvollkommenheit, wenigstens doppelt so theuer als eine mit Chlorkalk. Auch ein durch den Pariser Conseil Central d'Hygiène[1]) nach Havre gesandter Ausschuss konnte ausser einer Zerstörung gewisser übler Gerüche, die sich aber auch durch verschiedene nicht kostspielige chemische Mittel erreichen lässt, keine positiven Resultate des Verfahrens ermitteln.

A. E. Woolf[2]) gewinnt aus Seewasser seine Desinfectionsflüssigkeit »Elektrozone« auf dieselbe Art und Weise wie Hermite sein Hermitin. Aehnlich ist das Verfahren von Merryweather & Sons[3]).

Die Benutzung elektrolysirten salzhaltigen Wassers zur Strassendesinfection beschreibt de Nansouty[4]).

Nach J. Hargreaves[5]) können nach Zusatz von Kochsalz zu den Abwässern durch das elektrolytisch entwickelte Chlor zymotische, d. h. sich selbst fortpflanzende parasitische Gifte (Bacillen etc.) zerstört werden. Auch die üblen Gerüche sollen vernichtet werden.

Bei dem von Hargreaves und Bird[6]) angegebenen Apparate, der ausser zum Desinficiren auch zum Bleichen verwendbar ist, bestehen die Wandungen der Elektro-

---

[1]) Industries (1894) 14; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 28. — [2]) El. Eng. N.-Y. (1893) 16, 53, 58, 144; Elektrot. Zeitschr. 14, 715; Urtheile darüber von Berry, West. El. (1893) 13, 93 und Reynolds, West. El. (1893) 13, 140. — [3]) Electrician London (1893) 31, 547. — [4]) Gén. civ. (1893) 22, 151. — [5]) Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 97. — [6]) E. P. 835/1894.

lysirgefässe aus porösem Materiale mit äusserem Drahtgazemantel. Sie dienen zugleich als Diaphragmen und als Kathoden. In die Behälter sind Kohlenplatten so eingehängt, dass die Flüssigkeit zickzackförmig läuft. Vorrichtungen zum Hindurchziehen von Garn, Geweben u. dgl. durch den Apparat sind angebracht.

In der Zuckerfabrik zu Frellstedt werden nach M. Philip[1]) die Abflüsse unter beständigem Zusatze von Kalkmilch der Einwirkung des elektrischen Stroms ausgesetzt. Durch diese Behandlung sollen folgende Vortheile erzielt werden: Beschleunigung der Oxydation von übelriechenden Verbindungen; Niederschlagen einer grösseren Menge organischer Kalksalze; schneller Absatz des Niederschlages; Verhinderung der Algenbildung und ausserordentliche Haltbarkeit des gereinigten Wassers.

Webster[2]) giebt Filter an, in denen Wasser und Salzlauge zusammen durch Sand zu einer Reihe von Kohlenplatten dringen, die abwechselnd mit dem Plus- und Minuspol verbunden werden, in Koks verpackt und durch Ziegel von einander getrennt sind.

Gleich angeschlossen sei hier der Vorschlag Fewson's[3]), Abwässergase durch Elektricität zu zersetzen. Die durch Wasser gesaugten und dadurch von festen Verunreinigungen und Ammoniak befreiten Gase gehen in Kästen auf möglichst langem Wege im Zickzack zwischen Glaswänden hindurch, die mit Stanniol belegt sind. In geringen Abständen von diesen Belegungen sind

---

[1]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 61. — [2]) Electrician London (1889) 23, 552; El. Anz. (1889) 788, 821, 838. — [3]) D. P. 40427; vgl. a. Knoblauch & Co., El. Anz. (1887) 267.

Platindrähte angebracht, die abwechselnd mit der positiven und mit der negativen Hauptleitung in Verbindung stehen. Durch den elektrischen Funken geht Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff in schweflige Säure über, Kohlenoxyd in Kohlensäure. Daneben entstehen salpetrige Säure und Ozon. Die gebildeten Gase werden hinter den Zersetzungskästen durch Wasser und Natronlauge absorbirt. Die Kästen können auch mit Glasbruch oder Bimsstein gefüllt und dazwischen mit Zinnfolie umkleidete Kugeln aus isolirendem Materiale gelegt werden. Ein Gefäss mit einem Rauminhalt für 850 m^3 in der Stunde soll ausschliesslich der sonstigen elektrischen Einrichtung etwa 500 M. kosten.

b) Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd wurde bereits von Schönbein[1]), Meidinger[2]), Bunsen[3]), Hoffmann[4]), Tyndall[5]) und Rundspaden[6]) bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure beobachtet, vielfach wohl wegen seiner ähnlichen Reactionen mit der Ueberschwefelsäure verwechselt. Berthelot[7]) und Richarz[8]) wiesen nach, dass es neben Ueberschwefelsäure aus einer verdünnten Säure entsteht, die weniger als 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure enthält (1·55 bis 1·65 specifisches Gewicht). Schon in 1proc. Säure konnte Kuriloff[9]) Wasserstoffsuperoxyd-Bildung beobachten. Nach K. Elbs und

---

[1]) Pogg. Ann. (1845) 65, 161. — [2]) Ann. (1853) 88, 57. — [3]) Pogg. Ann. (1854) 91, 621. — [4]) Pogg. Ann. (1867) 132, 607. — [5]) On heat etc. London 1863, S. 362. — [6]) Pogg. Ann. (1874) 151, 306. — [7]) Compt. rend. (1878) 86, 71. — [8]) Wied. Ann. (1887) 31, 912. — [9]) J. Chem. Soc. Abstr. II, (1893) 108.

O. Schönherr[1]) tritt Wasserstoffsuperoxyd nur secundär auf, infolge freiwilliger Zersetzung der Ueberschwefelsäure. Bei tagelangem Stehen der Ueberschwefelsäure mit Schwefelsäure von 1·395 bis 1·46 specifischem Gewicht zersetzt sie sich freiwillig und verschwindet fast ganz unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, während bei niedrigeren Concentrationen hauptsächlich Schwefelsäure und Sauerstoff entstehen, und auch bei höheren die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurücktritt. Aehnliches findet bei tagelanger Elektrolyse statt.

Ueber die Elektrolyse von Wasserstoffsuperoxyd vergleiche E. Becquerel[2]), Schöne[3]), Al. Schmidt[4]), Rundspaden[5]) und G. Wiedemann[6]).

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 1, 470; vgl. a. bei Ueberschwefelsäure. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1844) [3], 11, 162, 257. — [3]) Ann. (1879) 197, 137; Beibl. 3, 808. — [4]) Hämatol. Studien, Dorpat 1863, S. 112. — [5]) Ann. (1869) 151, 329. — [6]) Galv. 2. Aufl. (1874) 1, 509.

2. Fluor.

Wegen seiner ausserordentlich grossen Affinität zu anderen Elementen ist das Fluor erst sehr spät isolirt worden. Die Brüder Knox[1]) erhielten bei der Elektrolyse von (angeblich) wasserfreier Fluorwasserstoffsäure an der positiven Kohlenelektrode ein farbloses Gas, das Lackmus bleichte und Gold langsam angriff. Dass es Fluor gewesen sein kann, ist sehr zweifelhaft. Fremy[2]) beobachtete bei der elektrolytischen Zersetzung von geschmolzenem Calciumfluorid an der Anode ein lebhaftes Brausen von entweichendem Gase. Gore[3]) konnte bei der Elektrolyse von Kaliumwasserstofffluorid an der Platinanode kein Gas bemerken. Dagegen gelang Bartoli und Papasogli[4]) wieder die Zerlegung von concentrirter Flusssäurelösung. Das Fluor konnte aber nicht isolirt werden, sondern wirkte auf die Kohlenanode ein, die nach dem Behandeln mit Natriumhypochlorit Natriumfluorid, Mellithsäure und Derivate derselben gab. In-

---

[1]) J. prakt. Chem. (1840) 20, 172. — [2]) Compt. rend. (1855) 40, 965. — [3]) Ber. (1869) 2, 62; (1870) 3, 38; (1871) 4, 131. — [4]) L'Orosi (1889) 11, 397. —

zwischen war es Moissan[5]) 1886 gelungen, das Fluor zum ersten Male als solches zu fassen. Er stellte zunächst nach der Methode von Fremy[6]) aus Kaliumwasserstofffluorid völlig wasserfreien Fluorwasserstoff her, der durch Methylchlorid verflüssigt wurde. Da diese Flüssigkeit den Strom nicht leitet, wurde ihr etwas getrocknetes und geschmolzenes Kaliumwasserstofffluorid zugesetzt. Der Apparat war ein U-Rohr aus Platin, an dessen Schenkel ebensolche Gasableitungsröhren angesetzt waren. Durch die Flussspath-Stöpsel, mit denen die Schenkel verschlossen waren, gingen die drahtförmigen Elektroden. Die Kathode bestand aus reinem Platin, die Anode aus einer Legirung von 90 Th. Platin mit 10 Th. Iridium. Der Apparat muss trocken sein und durch Methylchlorid auf — 23° gehalten werden. Zur Zersetzung diente der Strom von 20 grossen Bunsenelementen. Der Fluorwasserstoff kann ganz durch Kaliumwasserstofffluorid ersetzt werden. Verschiedene spätere Versuche,[1]) das Fluor nach Moissan's Vorschrift zu isoliren, verliefen resultatlos.

Summers[2]) bringt zum Reinigen und Bleichen von Ramie diese zunächst in die Anodenzelle eines mit Natronlauge, dann in die eines mit Fluoridlösungen beschickten elektrolytischen Apparats. Die erste und die schon früher patentirte zweite Lösung können auch in einem Apparate gemischt werden.

---

[1]) Compt. rend. (1886) 102, 1543; 103, 202, 256; Lum. él. (1890) 38, 401. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1856) [3], 47, 5. — [3]) Compt. rend. (1892) 115, 1031 u. 1304. — [4]) A. P. 569680 vom 20. 10. 1896.

Fluorverbindungen.

Bei der Elektrolyse 20%iger wässeriger neutraler und alkalischer Kaliumfluorid-Lösungen konnte H. Pauli[1]) heftigen Ozongeruch bemerken. Glas und Kautschuk wurden angegriffen. Oxyfluoride und Wasserstoffsuperoxyd wurden nicht gebildet.

---

[1]) Inaug.-Diss., Berlin 1897.

3. Chlor.

Chlor kann durch Elektrolyse von Salzsäure und Chloriden, sowie im Gemenge mit anderen Gasen aus sonstigen Chlorverbindungen, besonders den Sauerstoffsäuren erhalten werden. Davy[1]) beobachtete 1800, dass sich bei dem Durchgange des Stromes durch Salzsäure die dabei verwendete Goldanode oxydirte. Simon[2]) erhielt Chlor elektrolytisch aus Natriumchloridlösung. Auch Pfaff[3]), Bökmann[4]), Erdmann[5]), Desormes[6]) u. A. stellten es galvanisch her. Durch den Strom der Elektrisirmaschine zersetzte Faraday[7]) Salzsäure. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure zersetzten A. Buff und A. W. Hofmann[8]), sowie Mulder und Embden[9]) durch den elektrischen Funken, den Flammenbogen und durch elektrisch zum Glühen gebrachte Metallspiralen. Verflüssigte Chlorwasserstoffsäure konnte Bleekrode[10]) durch einen Strom von 5809 V. nicht merklich zersetzen.

Die technische Herstellung von elektrolytischem Chlor ist eng mit der Alkaliindustrie verbunden, so dass die meisten Verfahren dort besprochen werden sollen.

---

1) Gilb. Ann. 7, 125; 8, 154; 55, 471. — 2) Gilb. Ann. (1801) 8, 36. — 3) Gilb. Ann. 7, 250. — 4) Gilb. Ann. 8, 138. — 5) Gilb. Ann. 11, 214. — 6) Crell's Ann. (1808) 1, 108. — 7) Exp. Res. Ser. 3, § 312; Ser. 4, § 455 u. f. — 8) Ann. (1860) 113, 129. — 9) Zeitschr. Chem. N. F. (1871) 14, 312. — 10) Proc. Roy. Soc. (1876) 25, 322.

An dieser Stelle seien nur einige Vorschläge angeführt, die das Hauptgewicht auf die Chlor-Gewinnung legen und von anderen Rohstoffen als den Alkalichloriden ausgehen.

Das aus Calcium- und Magnesiumchloridlösungen mit Membran abgeschiedene Chlor ist nach J. Fogh[1]) sauerstofffrei und sehr rein, da die an der Kathode abgeschiedenen schwer- oder unlöslichen Hydrate sich nicht an der Stromleitung betheiligen.

Es ist schon seit Langem bekannt, dass bei der Elektrolyse stark verdünnter Salzsäure das primär abgeschiedene Chlor das Wasser zersetzt, so dass sich an der Anode auch Sauerstoff entwickelt, die Chlorausbeute also geringer wird, als man erwarten könnte. Dies tritt nach Bunsen[2]) ein, wenn der Chlorwasserstoffgehalt unter 23°/₀ fällt. Sinkt er weiter, so nimmt auch die Ausbeute an Chlor immer mehr ab. Diese beträgt nur noch einige 70°/₀ der der Stromstärke entsprechenden Menge bei einem Gehalte der Salzsäure von etwa 7°/₀ HCl, und etwa 50°/₀ bei einem Gehalte von 3°/₀ HCl. Um diese secundären Einwirkungen des Chlors auf das Wasser zu verhindern, will G. Nahnsen[3]) nach einem Verfahren, das ebenso für die Bromgewinnung verwendbar ist, die Salzsäure oder die Chloridlösung während der Elektrolyse auf mindestens + 7°, vortheilhaft aber auf 0° und darunter abkühlen. Die Elektroden sind unlöslich zu nehmen, als Anode zweckmässig Kohle. Die Spannung soll 20—30°/₀ mehr als die theoretisch berechnete, $D_{A,q\,dm}$

---

[1]) Inaug.-Diss., Jena 1889; vgl. a. F. Oettel, Chem.-Ztg. (1894) 18, 70 (Ursache des Auftretens von Sauerstoff neben Chlor). — [2]) Pogg. Ann. (1854) 100, 64. — [3]) D. P. 53395 vom 2. 10. 1889.

nicht unter 0·25 A. betragen. Das Chlor ist vollkommen trocken und frei von Salzsäure.

G. von Knorre und Pückert[1]), die ohne Diaphragmen arbeiten, wollen die Ausbeute an Chlor bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure dadurch erhöhen, dass sie ihr Chloride zusetzen. Es wird dann intermediär Hypochlorit gebildet, das auch durch die schwächste Salzsäure unter Chlorentwicklung zerfällt. Löst man z. B. in 1 Liter 7%iger Salzsäure 160 g Chlornatrium und elektrolysirt diese Flüssigkeit, so werden zunächst 98% der theoretischen Chlormenge frei. Diese Ausbeute sinkt mit der Zeit auf 85%. Als nun die Operation unterbrochen wurde, enthielt die Flüssigkeit nur noch Spuren freier Salzsäure. Wird der Process derart geleitet, dass die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium stets erhalten. Die Ausbeute an freiem Chlor ist eine ebenso hohe als bei der Elektrolyse concentrirter Salzsäure. Die übrig bleibende schwachsaure Chlornatriumlösung würde im Grossbetriebe in die Salzsäurecondensation zurückgeführt und nach Aufnahme neuer Salzsäure wieder elektrolysirt werden.

Zusatz von Kupferchlorid zu der verdünnten Salzsäure drückt umgekehrt die Ausbeute an Chlor noch weiter herunter, z. B. von 57% auf 43%, wenn man ohne Diaphragma arbeitet. Nach einem älteren Verfahren[2]) soll Kupfer- oder Eisenchlorid in den Kathodenraum gegeben werden. C. Hoepfner[3]), der diesen Vorschlag

[1]) D. P. 83565 vom 9. 2. 1895. — [2]) E. P. 2265/1862. — [3]) D. P. 80735 vom 28. 11. 1891; E. P. 19375/1891.

wieder aufgenommen hat, will durch diesen Zusatz die elektromotorische Kraft, die für die Zersetzung von Salzsäure und Chloriden nöthig ist, herabdrücken und also mit 1 P. eine viel grössere Chlorproduction erzielen als ohne Kupferchloridzusatz. Das Chlorid wird bei der Elektrolyse zu Chlorür reducirt, das in Lösung gehalten wird. Nach der Oxydation in saurer Lösung durch Luft oder Sauerstoff geht es wieder in den elektrolytischen Process zurück. Wenn man die Salzsäure oder die Chloride ganz oder theilweise durch die enstprechenden Brom- oder Jodverbindungen ersetzt, kann man auf dieselbe Weise auch Brom oder Jod gewinnen.

Nach F. Oettel[1]) wird das bei der Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran entwickelte Chlor, das sich in der Flüssigkeit löst, durch den nascirenden Wasserstoff an der Kathode wieder in Salzsäure zurückverwandelt. Diese Verluste lassen sich durch Steigerung der Kathoden-Stromdichte verringern. So ergab die Elektrolyse 12%iger Salzsäure bei $D_{qm} = 240$ A. 41% Stromausbeute, bei $D_{qm} = 600$ A. 55% und bei $D_{qm} = 1200$ A. 66%. Die Stromausbeute wird ferner günstig beeinflusst durch den Zusatz von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat und wahrscheinlich auch grösserer Mengen von Natriumsulfat. Die besten Resultate ergab bisher ein Gemenge von concentrirter Natriumchloridlösung mit Schwefelsäure, in dem zunächst Chlorwasserstoff, Natriumchlorid und saures Natriumsulfat als Componenten anzunehmen sind. Eine Flüssigkeit, die im Liter 160 g Natriumchlorid und 140 g Schwefelsäure (entsprechend 100 g Chlorwasserstoff) enthielt, hatte nach mehr-

---

[1]) Zeitschr. Elektr. (1895) 2, 57.

stündiger Elektrolyse im Liter nur 0·64 g freies Chlor neben 30·5 g Chlorwasserstoff. Mit $D_{qm} = 240$ A. erhält man 70% Stromausbeute, mit $D_{qm} = 600—700$ A. 92—98%. In letzterem Falle steigt die Spannung von 1·8 V. allmählich auf 2·9 V. und dann schnell auf 3·7 V. Dieser Sprung entspricht dem Punkte, wo die Lauge nur noch ganz schwach sauer reagirt und ist mit einem raschen Abfall der Stromausbeute verbunden. Bei überschüssiger Schwefelsäure entweicht gegen Ende mit dem Chlor in steigendem Maasse Sauerstoff. Bei überschüssigem Natriumchlorid wird die Lauge unter Bildung von Natriumhypochlorit allmählich neutral.

C. Kellner[1]) beschreibt horizontal oder vertical angeordnete Zellen zur elektrolytischen Zerlegung von Salzsäure.

Trotz Diaphragmen bildet sich in der Elektrolysirzelle stets ein wasserstoffhaltiges Chlorgas, das bei der Bereitung von Chlorkalk in geräumigen Kammern Explosionen veranlasst. Diese Gefahr suchte man durch ununterbrochen arbeitende Chlorirungs-Apparate von geringem Fassungsraum zu vermeiden. E. Solvay[2]) hat nun gefunden, dass bei überschüssig zugefügtem Wasserstoff das Gasgemisch inexplosiv wird, ohne dass die Absorption des Chlors leidet. Er fängt das nicht absorbirte, aus reinem Wasserstoff bestehende Gas beim Austritt aus den Chlorirungskammern auf und fügt es in gehöriger Menge dem Gasgemisch, das in die Kammern eingeführt werden soll, zu. Dadurch wird die Continuität des Chlorirungsapparates überflüssig, und man kann sich der gewöhnlichen Kammern bedienen. Die Diaphragmen

[1]) E. P. 20060/1891. — [2]) D. P. 80663 vom 5. 8. 1894.

haben also lediglich die Flüssigkeit zu scheiden, nicht auch die Gase. Bei der Fabrikation der übrigen Hypochlorite auf nassem Wege und ohne Gasmasse kann das Gemisch aus Chlor und Wasserstoff direct verwendet werden.

Der Vorschlag Fitz-Gerald's[1]) Chlor aus Chloridlösungen unter Verwendung von Bleisuperoxydanoden herzustellen, ist weder neu, noch technisch gut durchführbar.

Aus Calciumchlorid- und Magnesiumchloridlaugen (z. B. aus dem Ammoniaksodaprocesse) wollen F. M. und C. H. M. Lyte[2]) auf folgende Weise neben anderen Producten Chlor gewinnen. Die Laugen werden, vorzugsweise in warmem Zustande mit Bleinitrat in unlösliches Bleichlorid und eine Lösung von Calcium-, beziehungsweise Magnesiumnitrat umgesetzt. Nachdem aus letzterer das noch in Lösung gebliebene Bleichlorid als Oxychlorid (durch Zusatz von Kalk) oder als Bleisulfid (z. B. durch Zusatz von Schwefelcalcium) entfernt worden ist, wird sie zur Trockne eingedampft und auf schwache Rothgluth erhitzt, um einerseits einen Rückstand von Calcium-, beziehungsweise Magnesiumoxyd, der für die Gewinnung neuer Mengen von zu verarbeitender Laugen aus den Abwässern des Ammoniaksodaverfahrens dienen kann, und andrerseits aus den entweichenden Dämpfen verdünnte Salpetersäure zu gewinnen. Vermittelst dieser wird aus zinkfreiem, aber beliebig silberhaltigem Blei nach dessen Umwandlung in Oxyd das für den obigen

---

[1]) A. P. 357659; E. P. 11242/1886; F. El. (1887) 1, 244. — [2]) D. P. 75781 vom 2. 12. 1891; ähnlich ist das Verfahren zur Behandlung von Ammoniakrückständen derselben Erfinder; E. P. 4063/1891.

Process benöthigte Bleinitrat hergestellt, aus dem eventuell das Silber durch Bleischwamm metallisch ausgefällt wird, um so aus dem späterhin gewonnenen Bleichlorid durch elektrolytische Zersetzung im geschmolzenen Zustande reines metallisches Blei neben Chlor zu erhalten.

E. Hermite[1]) stellt durch Elektrolyse von Kaliumchlorid oder Kochsalzlösung zwischen Bleicylindern, die durch poröse Zellen getrennt sind, zunächst neben Kali- oder Natronlauge Bleichlorid her. Dieses wird nach Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure elektrolytisch zerlegt. Das Chlor bleicht dann Papierzeug oder Textilstoffe, die über der positiven Kohlen- oder Platinelektrode auf Drahtnetzen oder gelochten Thonplatten liegen, während sich das Blei auf der ebenfalls aus Blei bestehenden Kathode niederschlägt. Die Kathoden können auch[2]) in Holzrahmen eingeschoben werden, deren Seitenflächen aus Pergamentpapier bestehen, und die zwischen sich die Anoden aufnehmen, die auch aus carbonisirtem Gewebe hergestellt sein können. Zur gleichzeitigen Ausführung der in dem ersten Patente gesondert vorgenommenen Operationen schlägt das zweite eine äussere, Seesalzlösung enthaltende Bleichkufe, die am Boden eine negative Bleiplatte enthält und eine innere Kufe vor, die unten durch Pergamentpapier hermetisch abgeschlossen ist und die Textilstoffe in alkalischem oder angesäuertem Wasser, sowie die positive Kohle aufnimmt. Durch die allmähliche und gleichmässige Zerlegung des Bleichlorids soll man, ohne die Faser anzugreifen, billig bleichen können. Zur ununterbrochenen Circulation der Lösung und zur ununterbrochenen Reinigung der Elektrodenplatten wendet ein

[1]) D. P. 30790 vom 4. 11. 1883. — [2]) D. P. 32103 vom 17. 5. 1884.

ferneres Verfahren von E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper[1]) sich langsam drehende Kathodenscheiben mit daran gepressten Schabern an. Die negativen Elektroden können auch Stangenform haben und sich in den röhrenförmigen positiven Elektroden hin und her bewegen, wobei sie durch konische, gespaltene Schaber gereinigt werden. Endlich können sich die cylinderförmigen Kathoden über oder unter den Anoden, die den Boden oder den Deckel des Troges bilden, langsam nach entgegengesetzten Richtungen drehen, wobei gegen ihre Oberflächen Schaber gepresst werden.

Bei der Elektrolyse im Schmelzflusse stellt Fr. Hornig[2]) eine isolirende Dichtung zwischen Gefäss- und Deckelrand dadurch her, dass er an dieser Stelle durch eine Kühlvorrichtung eine erstarrte Kruste des Elektrolyten erzeugt.

Als Anoden, die in Lösungen oder Schmelzen von Alkalisalzen gegen Chlor beständig sind, empfiehlt Blackman[3]) solche aus Magneteisenstein oder Ilmenit.

Das elektrolytisch hergestellte Chlor wird entweder comprimirt und in diesem Zustande versendet, oder zur Herstellung von Chlorkalk benutzt.

Dieser ist hauptsächlich durch Kohlensäure verunreinigt. Deshalb leiten D. und H. Cappelen[4]) die bei der Elektrolyse der Alkalichloride entstehenden Gase erst durch Kalkmilch. Die Kohlensäure wird bis auf 0·38% absorbirt, während der Kalk nur etwa 0·5% Chlor aufnimmt. Als Nebenproduct wird ein 5%iges Chlorwasser erhalten. Der elektrolytische Chlorkalk

[1]) D. P. 42217 vom 15. 3. 1887. — [2]) D. P. 85813 vom 12. 5. 1895. — [3]) A. P. 568231 vom 22. 9. 1896. — [4]) N. P. 5136 vom 12. 7. 1896.

soll nach R. K. ein reineres Weiss ergeben als der auf andere Weise gewonnene bei weniger Festigkeitsverlusten. Diese Vortheile und eine Mehrergiebigkeit von 15—18% wiegen den um 50—80 Pf. für 100 kg höheren Preis mehr als auf. Für Garne genügt einmaliges Chloren.

Um die chemische Energie des Chlors zu steigern, setzt es C. Kellner[1]) in trockenem Zustande der Einwirkung eines hochgespannten, in rascher Folge umkehrenden elektrischen Wechselstromes oder eines hochgespannten, häufig absetzenden Gleichstromes aus, indem er den Strom entweder als »dunkle Entladung« oder als Funkenstrom durch das Chlorgas sendet. Zur Ausführung des Verfahrens können im Allgemeinen alle zur Umwandlung von Sauerstoff in Ozon dienenden Vorrichtungen benutzt werden. Eine sehr zweckmässige Einrichtung setzt sich aus einer Anzahl von dünnwandigen, röhrenförmigen oder flachtrogförmigen, mit gut leitendem Material (Flüssigkeiten, Metallspänen etc.) gefüllten Glaszellen zusammen, welche die Elektroden aufnehmen und in einem gemeinsamen Kasten so zu einander angeordnet sind, dass zwischen ihnen ein Canal zum Durchleiten des Chlorgases bleibt. Das nach diesem Verfahren behandelte Chlorgas zeichnet sich durch eine dem gewöhnlichen Chlor weit überlegene Reactionsfähigkeit aus. Man hat ihm den Namen Chlorozon [2]) gegeben. Ein weiterer Apparat zu seiner Darstellung ist von Comte de Dienheim-Brochocki[3]) construirt worden.

---

[1]) D. P. 69780 vom 5. 2. 1892; E. P. 22438/1891. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1892) 13, 384. — [3]) E. P. 9332/1891.

a) Chlorwasserstoff und Chloride.

Gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff vereinigen sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkens zu Chlorwasserstoff. Elektrolysirt man angesäuertes Wasser, das Chlor enthält, so verbindet sich dieses nach E. Becquerel[1]) mit dem an der Kathode entwickelten Wasserstoff. Bei länger fortgesetzter Elektrolyse wird dann der Chlorwasserstoff wieder zersetzt. An der Kathode tritt Wasserstoff, an der Anode Chlorsäure und Ueberchlorsäure auf. Analog verhalten sich Brom- und Jodwasser nach Riche[2]) mit dem einzigen Unterschiede, dass zuletzt nur Bromsäure und Jodsäure, aber keine höheren Oxydationsstufen nachzuweisen sind.

Technisch wird Salzsäure unter Benutzung des elektrischen Stromes nicht hergestellt. Die Salzsäure, die bei der Elektrolyse von Meerwasser, Salzsoole und ähnlichen ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen entsteht, will G. B. Baldo[3]) neben dem ebenfalls gebildeten Chlor dadurch gewinnen, dass er die Anodenflüssigkeit fractionirt destillirt, aber auf die ersten drei Viertel des Destillats verzichtet. Der trockene Destillationsrückstand wird in eisernen Cylindern geglüht. Den entwickelten Chlorwasserstoff leitet man zur Entfernung mitgerissener Schwefelsäure erst durch eine concentrirte Bariumchloridlösung und dann durch die bei der Destillation gewonnene Salzsäure.

[1]) Archives 1, 381; Dove's Rep. 8, 274. — [2]) Compt. rend. (1858) 46, 348. — [3]) E. P. 18406/1897; D. P. 87735 vom 11. 10 1895.

St. C. C. Currie[1]) stellt unlösliche Chloride dadurch her, dass er die betreffenden Metalle, wie Silber, Blei und Quecksilber, als Anode in einem elektrolytischen Bade benutzt, das aus einer neutralen Metallchloridlösung, wie Zinkchlorid, besteht, und dann elektrolysirt.

b) Chlormonoxyd, unterchlorige Säure und deren Salze.

Bleichen.[2])

G. A. Cannot[3]) setzt ein trockenes Gemisch von Chlor und Sauerstoff in Ozonapparaten elektrischen Entladungen aus. Leitet man das hierbei entstehende Chlormonoxyd in Wasser oder Alkalilaugen, so erhält man unterchlorige Säure oder Hypochlorite. Diese sollen zum Bleichen von Torf, der für die Papierfabrikation bestimmt ist, oder anderem Fasermaterial benutzt werden.

Kaliumhypochlorit entsteht nach Bouis[4]) bei der Elektrolyse von Kaliumchlorat-Lösung in der Kälte.

In der Technik werden Hypochlorit- oder Bleichlaugen ausschliesslich durch Elektrolyse von Chloridlösungen hergestellt. Ihre Entstehung ist nach A. Lidoff und W. Tichomiroff[5]) nicht auf die directe Oxydation der Chloride, sondern auf die Wechselwirkung zwischen Chlor und Metallhydrat zurückzuführen. Derselben Ansicht sind C. Haeussermann[6]) und F. Oettel[7]). Bei der Elek-

[1]) A. P. 466720 vom 5. 1. 1892; F. P. 218458 vom 4. 4. 1892. — [2]) Vgl. S. 38. — [3]) A. P. 523262 und 523263 vom 17. 7. 1894; E. P. 13102 vom 1. 8. 1891. — [4]) Compt. rend. (1849) 29, 403; vgl. a. Gladstone u. Tribe, Ber. (1878) 11, 717. — [5]) Chem. Centralbl. (1883) 13, 747. — [6]) Jahrb. Chem. (1891) 1, 319. — [7]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 69; vgl. a. weiter unten bei Chloraten.

trolyse mit Diaphragma entstehen hauptsächlich Hypochlorite, wenn die Kathodenlauge viel Alkali enthält, bei der ohne Diaphragma[1]) aus neutralen 20%igen Lösungen von gewöhnlicher Temperatur.[2]) Laugen mit mehr als 12·7 g bleichendem Chlor im Liter herzustellen, gelingt nicht, weil bei steigendem Gehalte das Hypochlorit selbst immer mehr an der Elektrolyse theilnimmt, wie auch früher J. Fogh[3]) nachgewiesen hat. Um die schädlichen Nebenreactionen, Reduction an der Kathode und Sauerstoffentwicklung an der Anode, möglichst herabzudrücken, muss die Stromdichte an beiden Elektroden möglichst hoch sein (D_{qm} = 1460 A., Spannung 4·2 V.). Die Stromausbeute beträgt im günstigsten Falle 30%. Früher schon hat J. Ostersetzer[4]) den Einfluss der Concentration der Natriumchlorid-Lösung auf die Producte der Elektrolyse untersucht. In sehr schwachen Lösungen wurde nur eine Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff, in stärkeren neben Hypochlorit-Bildung das Entweichen von freiem Chlor beobachtet. Beide Producte wurden am reichlichsten aus übersättigter Lösung erhalten. Bei längerer Elektrolyse bleibt der Gehalt an Hypochlorit constant, während die Chlorentwicklung continuirlich weiter geht. P. Schoop[5]) hat bei der schon früher von K. W. Jurisch[6]) näher studirten Elektrolyse von Calciumchloridlösungen gefunden, dass die Ausbeute an wirksamen Chlor um so geringer ist, je grösser die Stromdichte und je schwächer die Circulation der Lauge. Auch zeitweiser Wechsel der Stromrichtung

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 358. — [2]) Vgl. a. Norton, Techn. Quart. (1892) 361; El. Rev. (1892) 30, 801. — [3]) Inaug.-Diss., Jena 1889. — [4]) J. Soc. Chem. Ind. (1882) 1, 308. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 209 u. 287. — [6]) Chem. Ind. (1888) 100; vgl. a. J. Fogh, a. a. O.

beeinträchtigte das Resultat. Die anfangs benutzte Platin-Iridium-Kathode konnte ohne besonderen Nachtheil durch eine Zinkplatte ersetzt werden. Dagegen sank die Bleichkraft der Lösung ganz wesentlich, wenn statt der Anode aus Platin eine aus Kohle verwendet wurde.

Becquerel zersetzte zuerst Kochsalz. Technisch hat schon Brand 1820 mit Hilfe der Elektricität Calico gebleicht. Der Vorgang fand aber keine Nachahmung, und erst in den beiden letzten Jahrzehnten wurde dem elektrischen Bleichprocesse[1]) grössere Aufmerksamkeit zugewendet.

J. J. Dobbie und M. Hutcheson[2]) brachten durch Kochsalzlösung gezogene Leinwand zwischen zwei Kohleelektroden.[3]) Je nachdem die Salzlösung alkalisch oder sauer war, sollte sich Natriumhypochlorit (?) oder Chlor entwickeln und die Leinwand bleichen. Bei Anwendung dieses Processes sollte das vorbereitende Auslaugen und Waschen des rohen Gewebes bis zu einem gewissen Grade unnöthig werden und die Zertheilung und der Abgang der in der Faser befindlichen harzigen Materie begünstigt werden.

Ein Jahr später meldete E. Hermite[4]) sein Bleichverfahren unter Benutzung einer elektrolysirten Magnesiumchloridlösung in Deutschland zum Patente an, nachdem er schon früher (vgl. S. 37) elektrolytisch erzeugtes Chlor zu demselben Zwecke vorgeschlagen hatte. Die Bleichung mit der Hypochlorit und Chlorat enthaltenden

[1]) Vgl. Watt, El. Eng. (1890), 6, 380; Rigaut, Lum. él. (1890) 38, 59 u. 449. — [2]) Ind.-Bl. (1883) 20, 261. — [3]) Diese sind, wie u. a. A. Lidoff und W. Tichomiroff (a. a. O.) nachgewiesen haben, wenig haltbar. — [4]) D. P. 35549 vom 24. 10. 1884; vgl. Electrician (1888) 22, 69.

Lauge kann entweder in dem Elektrolysirbottich selbst oder in einem besonderen Behälter vorgenommen werden. Ledeboer[1]) schlägt grosse Anoden aus Platingaze vor. Nach dem Bleichen wird die Lösung von neuem elektrolysirt. Nach Hurter[2]) sollen bei dem Processe nur 13—20% der aufgewendeten Elektricität in Form von Chlor nutzbar werden, und der Rest auf die Entwicklung von Sauerstoff kommen.[3]) Dies wäre wohl durch Wahl der richtigen Stromdichte zu vermeiden. Während Ch. Cross und E. J. Bevan[4]) die Herstellungskosten der 1 t Chlorkalk äquivalenten Menge Bleichflüssigkeit auf 50 M. berechnen[5]), findet Hurter, wie Hasenclever[6]) mittheilt, 10 bis 20 mal höhere. Auch nach K. Jurisch[7]) ist der Hermitesche Bleichprocess bei Dampfmaschinenbetrieb völlig aussichtslos, da 18—40 mal so viel Kohlen als beim Weldon-, und 36—80 mal so viel wie beim Hurter-Deacon-Process gebraucht werden.

C. F. Cross und E. J. Bevan[8]) dagegen fanden bei Versuchen im Grossen, dass sich die Kosten auf 4 sh. 8 d., die des Bleichprocesses mit Chlorkalk auf 14 sh. 4 d. stellten. Die Dauer beträgt 15 Minuten beim ersten, gegen 47 beim zweiten. Perchlorat, das Hurter gefunden hatte, entsteht bei richtiger Wahl der Stromstärke und der Grösse der Elektroden nicht. Der Gehalt der Bleichlauge an wirksamem Chlor beträgt 81·4%.

---

[1]) Lum. él. (1890) 31, 151. — [2]) J. Soc. Chem. Ind. (1887) 6, 337. — [3]) Vgl a. Naef, Dingl. (1887) 266, 175. — [4]) Ind. (1887) 2, 281; J. Soc. Chem. Ind. (1887) 6, 170. — [5]) Vgl. a. Luines, El. Rev. (1893) 32, 123. — [6]) F. El. (1887) 1, 244. — [7]) Zeitschr. angew. Ch. (1888) 204; Chem. Ind. (1888) 100. — [8]) Soc. of Chem. Ind.; Chem.-Ztg. (1888) 12, 633.

Die hohen Kosten rühren hauptsächlich von der verwendeten Magnesiumchloridlauge her, die noch dazu immer erneuert werden muss.[1]) Deshalb verwandten E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper[2]) später ein Gemenge von Magnesiumchlorid mit Natriumchlorid oder Carnallit. Man benutzt zweckmässig eine Lösung vom specifischen Gewicht 1·03 von 1 Th. Chlormagnesium und 4 Th. Chlornatrium, oder eine 5—6% Lösung von Carnallit. Ferner setzt man bei den Salzlösungen noch eine kleine Menge Magnesia (Magnesiumhydroxyd aus Carnallit mit Hilfe von Aetzkalk dargestellt) hinzu. Durch die zugesetzte, wie auch durch die bei der Elektrolyse der Doppelsalze sich bildende Magnesia wird das Bleichbad stets stark alkalisch erhalten, die am positiven Pole auftretende Sauerstoffverbindung des Chlors leichter gebunden und die Entfärbungskraft des Bades gleichmässiger gemacht.

Bei Versuchen in Belfast[3]) erwies sich eine Lösung, die 2·5% wasserfreies Salz enthielt und $D_{qcm} = 0{\cdot}02$ A. am vortheilhaftesten.

Modificationen des Verfahrens[4]) gleichen den zur Reinigung von Abwässern beschriebenen.

Zur Herstellung der zum Bleichen von Papierzeug u. s. w. bestimmten Lösungen wird von denselben Erfindern[5]) ein Apparat vorgeschlagen mit Vorrichtungen zur Circulation der Lösung und zum Abschaben der Elektrodenplatten und mit besonderer Montirung der positiven Platinbleche. Die aus Stein-, Thon- oder

---

[1]) Vgl. a. Wurster, Papierztg. (1887) 707. — [2]) D. P. 49851 vom 19. 6. 1889. — [3]) Lum. él. (1888) 28, 443. — [4]) D. P. 42217 vom 15. 3. 1887. — [5]) D. P. 42455 vom 9. 3. 1887.

Glasplatten zusammengefügte Elektrolysirkufe ist durch eine verticale Scheidewand *B* (Fig. 7) in zwei Abthei-

Fig 7.

lungen getheilt. In eine obere Oeffnung derselben ist das aus abwechselnden Zink- und Platinplatten gebildete

Fig. 8. Fig. 9.

Elektrodensystem *C*, in eine untere Oeffnung dagegen eine sehr kurze Transportschnecke *D* eingeschaltet, welche die Lösung in lebhaftem Kreislaufe durch das

Elektroden-Plattenbündel hindurchtreibt. Jede einzelne Zinkplatte wird beiderseits von einem Paare drehbarer flacher Schabemesser *N* (Fig. 8) bestrichen, die durch ein übergestreiftes Gummiband *P* an die Platte gepresst, durch die seitlichen Leisten eines Rahmens vereinigt und mittelst gekröpfter Welle auf- und abbewegt werden, wodurch jede Ablagerung auf der Zinkplatte verhütet wird. Die Platinplatten oder -Bleche der positiven Elektrode sind durch Schlitze in dem Plattenhalter *m* (Fig. 9) der negativen Elektrode, in welche die Zinkplatten mittelst Nuten eingefügt sind, hindurchgeführt und in einem Metallblocke *r* durch Guss vereinigt, während die Zwischenräume zwischen sämmtlichen Theilen der Platten und Plattenhalter beider Elektroden mit einer Isolirmasse *i* vollständig ausgegossen werden und dadurch Gewähr für vollkommene Isolation bieten. Bei Benutzung des Apparates zum Bleichen von Papiermasse wird er direct neben dem Holländer aufgestellt und durch zwei die Circulation vermittelnde Leitungen mit ihm verbunden. Die circulirende Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung kehrt dann fortwährend durch ein rotirendes Trommelsieb in die Elektrolysirkufe zurück, um von Neuem in Folge der Elektrolyse mit bleichenden chemischen Verbindungen gesättigt zu werden und zur Fortsetzung der Bleichung in den Holländer zurückgeführt zu werden.

Wenn sich die Laugen mit organischen Stoffen zu sehr angereichert haben, so dass durch deren Zersetzung Stromverluste zu befürchten sind, lässt man [1]) sie ab, fügt möglichst neutrales Eisenchlorid zu, das aus

[1]) E. P. 10517/1892.

Chlorür durch die Bleichflüssigkeit gebildet werden kann und fällt alles Organische durch gelatinöse Magnesia.

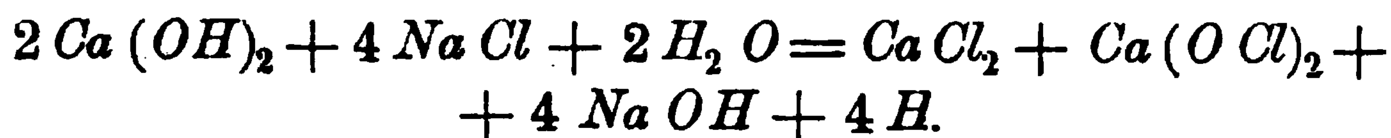
Das Hermite'sche Verfahren wird von der Stjerns-Actiengesellschaft in Stjernfors bei Uddeholm in Schweden zum Bleichen von täglich 1750 kg Sulfitcellulose seit Jahren benutzt.[1]) 100 kg Cellulose erfordern 11 kg Kochsalz. Zum Betriebe der Dynamos dienen 75 Pferdekräfte. Die Bleiche soll billiger als die mit Chlorkalk sein. In der Normandie wird nach diesem Verfahren Baumwolle gebleicht.

Auch auf Stärkemehl ist dasselbe anwendbar.[2]) E. Hermite und A. Dubosc[3]) setzen zu dem in den Stärke-Raffinirküpen vorhandenen Wasser Natriumchlorid (Seesalz), Magnesiumchlorid und gelatinöse Magnesia, arbeiten es mit der vom Filter kommenden Stärke durch und lassen das erhaltene Stärkewasser durch den elektrolytischen Apparat gehen. Oder man stellt die elektrolytische Lösung gesondert her und verwendet sie dann später in den Raffinirgefässen oder in den Schleudern. Bei der letzten Waschung der Stärke vor dem Trocknen wird etwas Ammoniak oder Natriumhyposulfit zugesetzt.

Die elektrolysirte Chloridlösung schlagen E. Hermite, E. J. Paterson und C. F. Cooper[4]) zum Beschicken der Vacuumbehälter vor.

[1]) Ueber die Arbeitsweise der Papierfabrik von Evans und Owen in Cardiff s. Electrician London (1890) 22, 306; über die Erfolge in den Bleichereien von Montgolfier & Cie. in La Haye-Descartes de Luynes u. Girard in l'Électricien (1892) [2] 3, 343. — [2]) Gén. civ. (1892) 20, 213. — [3]) D. P. 70275 vom 30. 12. 1891. — [4]) E. P. 6162 vom 30. 3. 1892.

S. Stepanow[1]) wendet statt Zinkplatten Bleichkathoden an und elektrolysirt mit 45 V. und 40 A. Seesalzlösung, die mit Kalk versetzt ist. Die chemische Zersetzung verläuft hierbei nach folgender Umsetzungsgleichung:



$$2\,Ca\,(OH)_2 + 4\,Na\,Cl + 2\,H_2\,O = Ca\,Cl_2 + Ca\,(O\,Cl)_2 + \\ + 4\,Na\,OH + 4\,H.$$

Die Hälfte des entstandenen Aetznatrons setzt sich alsbald mit dem Calciumchlorid zu Natriumchlorid und Kalkhydrat um. Der Apparat besteht aus einer grossen Zahl von schräg übereinander angeordneten Bleikästen, die selbst als negative Elektroden dienen, während die positiven Elektroden von Platinblechen gebildet werden, deren Aufhängung und Verbindung durch Kupferstangen und Quecksilbernäpfchen bewirkt wird. Die Salzlösung durchfliesst nacheinander die Reihe von Kästen, indem sie jedesmal beim Uebertritt aus einem Kasten in den nächstfolgenden durch ein verticales Rohr sich auf den Boden des Kastens ergiesst und von hier zur Oberfläche emporsteigt. Der elektrische Strom wird von der Platinelektrode des untersten Behälters aus durch sämmtliche Kästen, durch die Flüssigkeit und die Leitungsdrähte bis zum höchsten Bleikasten geleitet, wo er austritt. Zu dem Apparate soll weniger Platin nöthig sein als zu dem Hermite'schen. Von der Lösung soll mehr Chlor als bei jenem Verfahren aufgenommen werden, und zwar bis zu 3 %.

---

[1]) D. P. 61708 vom 26. 4. 1890; vgl. a. Leonardi in Rev. intern. de l'élect. (1890) 10, 18.

Montgomery[1]) und Woolf[2]) pumpen während des elektrischen Bleichens fortwährend Luft ein.

Nächst Hermite hat sich Kellner besonders mit der elektrischen Bleiche beschäftigt. Seine Verfahren sind von der Kellner Partington Paper Pulp Comp. an verschiedenen Orten in die Praxis eingeführt. Die Werke zu Hallein bei Salzburg mit 2500 P. waren 1895 zu einer Leistungsfähigkeit von 20.000 kg gebleichter Waare am Tage gelangt.[3])

Um rohe Pflanzentheile von ihren incrustirenden Bestandtheilen zu befreien und den Zellstoff zu bleichen, werden[4]) erstere in geschlossenen Gefässen mit Chloridlösungen erhitzt und gleichzeitig die Lauge elektrolysirt.

Nach einem weiteren Verfahren[5]) wird das zu bleichende Fasermaterial mit dem zu elektrolysirenden Salze getränkt und in dünner Schicht zwischen den Elektroden hindurchgeführt. Letzteren giebt man am Besten die Form rotirender Walzen, die gleichzeitig die Materialschicht fortbewegen und den Strom durch sie leiten. Von den Walzen kann man auch mehrere Paare hintereinander in der Weise anordnen, dass die Anode abwechselnd oben oder unten liegt und so das frei werdende Bleichmittel abwechselnd zuerst mit der oberen oder unteren Materialschicht in Berührung tritt. In manchen Fällen führt man gleichzeitig mit dem zu bleichenden Material eine Filzschicht zwischen den Elektroden hindurch oder zwei Material-

---

[1]) Lum. él. (1892) 44, 378. — [2]) A. P. 471454; E. P. 23829/1892. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 1, 430; vgl. C. Hofmann, Papier-Ztg.; Elektroch. Zeitschr. (1897) 3, 246. — [4]) D. P. 46032. — [5]) D. P. 57619 vom 12. 7. 1890; E. P. 5054/1890.

schichten, so dass die eine Schicht mit dem Anion, die andere mit dem Kathion getränkt wird. Um das Entweichen derjenigen Menge Chlor, die nicht durch den Bleichprocess gebunden wird, zu verhindern, kann man dem Elektrolyten chlorbindende Stoffe, Soda, Ammoniak, Kalk, Magnesia oder dergl. zusetzen.

Die Jonen des Chlorids können auch [1]) abwechselnd mit den Faserstoffen zusammengebracht werden. Die eine Jone gelangt aus dem Zersetzungsapparate von unten durch einen Siebboden in den Innenraum einer dreiwandigen Kufe, der die Faserstoffe aufnimmt und mit Rührwerk versehen ist. Durch eine Schraube steigen die Stoffe im Mittelraume auf, sinken zwischen der inneren und mittleren Wand der Kufe nieder und fliessen wieder in den Innenraum. Die verbrauchte Jone wird zwischen der äusseren und mittleren Wand abgeführt. Eine andere gleichartige Vorrichtung ist zum Bleichen mit der anderen Jone bestimmt. Nach der Benutzung fliessen beide Jonen in ein Sammelbecken und werden nach der Vereinigung in den Elektrolysirapparat zurückgepumpt, wo sie wieder zersetzt werden.

Der Elektrolysirapparat von O. Knöfler und Fr. Gebauer [2]) ist nach Art der Filterpressen gebaut. Er besteht aus plattenförmigen Elektroden aus Metall und isolirt dazwischen liegenden, besonderen, oder auch mit den Elektrodenplatten zu einem Ganzen vereinigten Rahmen aus nicht leitendem Material, wie Hartgummi, Celluloid u. s. w., beziehungsweise mit solchem Dielektricum überzogenem Metall, so dass mehrere von einander getrennte, durch die Elektrodenplatten und Rahmen

[1]) D. P. 59218 vom 6. 4. 1890. — [2]) D. P. 80617 vom 21. 5. 1892.

begrenzte Abtheilungen für die zu elektrolysirende Flüssigkeit entstehen. Die Elektroden wirken doppelpolig, d. h. es ist nur die erste und letzte eines aus mindestens drei Elektrodenplatten bestehenden Apparates mit je einem Pole der Stromquelle verbunden. Diese Schaltungsweise gestattet bei Verwendung von Platinelektroden von sehr geringer Dicke die Benutzung hoch gespannter Ströme und bietet gleichzeitig noch den Vortheil, dass alle Contacte und damit verbundenen Reparaturen, Betriebsstörungen u. s. w. ausgeschlossen sind.

Aehnlich ist der Elektrolyseur von Kolb und Lambert[1]) construirt. Einen Elektrolysator von A. Vogelsang, der sich praktisch bewährt haben soll, erwähnt H. Wartner[2]).

Salom[3]) unterstützt die Wirkung der elektrolysirten Alkalichloridlösung durch mechanische Bearbeitung des Papierstoffs durch Rühren.

H. Lindeberg[4]) führt aus dem Elektrolysirgefässe die Anodenflüssigkeit durch eine besondere Rohrleitung in die Nähe eines Schaufelrades, das sie in dem Bleichungsgefässe gleichmässig vertheilt. Besonders neu ist das Verfahren gerade nicht. Durch das Elektrolysirgefäss soll[5]) der nur wenig Salz enthaltende Elektrolyt gleichmässig und mit grosser Schnelligkeit von unten nach oben hindurch getrieben werden.

J. W. Abom[6]) trennt die Anoden von der zu bleichenden Cellulose durch eine perforirte Wand und

---

[1]) E. P. 14342/1895. — [2]) L. Färberztg. (1896) 449. — [3]) N. P. 3739. — [4]) Sch. P. 7281 vom 16. 1. 1896. — [5]) Sch. P. 7553 vom 15. 1. 1896. — [6]) Sch. P. 7130 vom 8. 2. 1896.

legt gegen diese oder in den Zwischenraum zwischen zwei derartigen Wänden eine Schicht Glas, Asbest oder eines anderen fibrösen Stoffes, der indifferent zum Elektrolyten ist.

H. Blackman[1]) hat gefunden, dass eine durch Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung gewonnene Lösung von Natriumhypochlorit beim Erwärmen auf 54 bis 72° etwa 10mal so schnell als in der Kälte bleichend wirkt, und dass, obgleich hierbei eine theilweise Umwandlung von Hypochlorit in nicht bleichendes Chlorat stattfindet, der hierdurch entstehende Verlust durch die grössere Geschwindigkeit der Bleichung reichlich ausgeglichen wird. Man erhitzt demgemäss die Lösung nach dem Verlassen des Elektrolysirapparats mit dem zu bleichenden Stoff, z. B. Papierbrei, auf 54 bis 72° C. Um nun die ausgebrachte Bleichflüssigkeit, die noch über 90% vom ursprünglichen Natriumchlorid enthält, wieder zu verwerthen, führt man sie in den Elektrolysirapparat zurück, muss sie aber, da die Wirkung der Elektrolyse durch Erhitzen beeinträchtigt wird, vorher abkühlen. Es erfolgt daher abwechselnd die Bleichung bei hoher, die Elektrolyse dagegen bei niedriger Temperatur. Die Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens besteht aus der Combination eines Elektrolysirapparates, der zweckmässig selbst mit Kühlrohren zur Ableitung der Reactionswärme versehen wird, eines Erhitzers mit Dampfheizung, eines Bleichbehälters, z. B. des als Holländer bekannten Apparates der Papierfabrikation, eines Kühlers mit einer von Eiswasser durchflossenen Rohrschlange, einer Pumpe und von Verbin-

[1]) D. P. 90678 vom 18. 6. 1895.

dungsrohren, durch die ein Kreislauf der Flüssigkeiten erzeugt wird.

Der an der Kathode entstehende Wasserstoff wirkt reducirend auf das an der Anode gebildete Hypochlorit und verschlechtert dadurch die Ausbeute. Um dies zu verhindern, ordnet E. Andreoli[1]) jede Kathode zwischen zwei aus paraffinirtem Holz, emaillirtem Eisen oder gebranntem Thon hergestellten durchlässigen Gefässen (»Wasserstofffiltern«) an, die mit Mangansuperoxyd oder anderen unlöslichen Oxydationsmitteln gefüllt sind. Die Kathoden, die nur $^2/_3$ so gross wie die Anoden sind, bestehen aus Eisengaze, Eisendrahtnetz oder dünnen durchlochten Platten aus Eisen, Zinn, Antimon, Ferronickel oder Zinn-Blei-Legirungen. Um eine zu grosse Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, werden beispielsweise nur zwei Kathoden genommen und zwischen ihnen 20 Anoden angeordnet. Die Concentration der Natriumchloridlösung beträgt 12° Bé. (specifisches Gewicht 1·089). Statt Mangansuperoxyd will derselbe Erfinder[2]) auch Bleisuperoxyd für sich allein oder in Verbindung mit Braunstein gebrauchen. Diese Anoden mit grosser Oberfläche werden in Behälter gesetzt, die mit peroxydirtem Blei ausgeschlagen sind, und in deren Wandungsmitte sich eine viel kleinere Kathode aus Eisen, Zink oder Weissblech befindet. Ebenfalls Bleisuperoxyd (Lithanod) verwenden Fitzgerald und Falconer[3]) als Anoden. Mehrere von ihnen werden, durch Platin verbunden, auf Holz befestigt und auf den Boden der

---

[1]) D. P. 51584 vom 12. 9. 1889. — [2]) F. P. 208191 vom 12. 9. 1890. — E. P. 1246/1890; vgl. a. Engin. (1890) 50, 259; Industries (1892) 12, 619.

Zelle gelegt. Die Kathoden bestehen aus gewellten Zink- oder Kupferplatten.

W. Spilker und C. Löwe[1]) nehmen das Chlor durch basische Körper auf, die schlechter leiten als die Alkalichloride. Der Alkalichloridlösung im Anodenraume wird eine gewisse Menge der Oxydhydrate oder Oxychloride oder Carbonate oder Bicarbonate der Erdalkali- oder ähnlicher Metalle hinzugefügt; während der durch eine poröse Scheidewand abgetrennte Kathodenraum mit einer verdünnten Alkalichlorid- oder einer Alkalilauge von beliebiger Concentration angefüllt ist. In Folge dessen nimmt der Anodenraum an Alkalichlorid ab unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsauren Salzen oder (bei Anwendung von höherer Temperatur) von chlorsauren Salzen oder von unterchloriger Säure (bei Anwendung der genannten Carbonate oder Bicarbonate im Anodenraum), während der Kathodenraum an Alkali zunimmt. Dieser Process der Wanderung der Basis (Natron oder Kali) aus dem Anoden- nach dem Kathodenraum vollzieht sich continuirlich, sobald nur dafür gesorgt wird, dass die Anode beständig von Alkalichlorid in Mischung mit den genannten schlechtleitenden Oxydhydraten, Oxychloriden, Carbonaten, Bicarbonaten umspült wird, was am einfachsten durch Circulation des Elektrolyten erreicht wird. Das Verfahren ist auch anwendbar auf Bromide und Jodide.

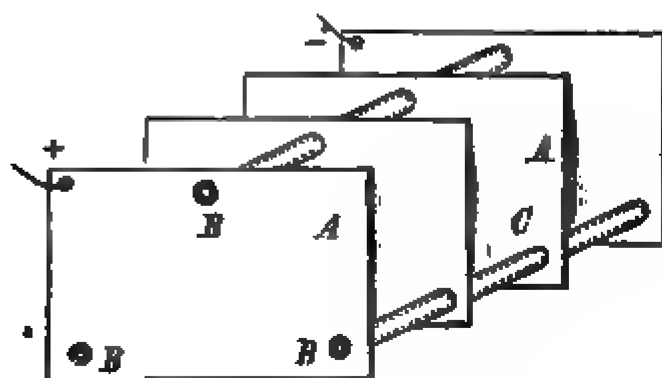
Andreoli[2]) wendet besonders geformte Elektroden aus Holz- oder Thierkohle oder Bogenlampen-Kohlenstifte an.

---

[1]) D. P. 47592 vom 18. 8. 1887; E. P. 14495/1887. — [2]) E. P. 18192/1888; vgl. a. 18194/1888.

Das von C. Kellner[1]) angegebene Elektrodensystem, »Bleichblock« genannt, kann schnell in jedem Bleichapparate angebracht werden. Platten aus leitendem Materiale *A* (Kupfer, Tombak, Phosphorbronze) (Fig. 10),

Fig. 10.



die auf einer Seite mit einer dünnen Platinfolie belegt und auf der anderen mit Quecksilber amalgamirt sind,

Fig. 11.

werden durch Stangen *B* aus Hartgummi und auf sie geschobene Glasrohre *C* in gewisser Entfernung von einander gehalten, so dass die Flüssigkeit frei zwischen ihnen circuliren kann. Beim Bleichen von Papierstoff werden zwei derartige Bleichblöcke in die eine Seite

[1]) D. P. 77128 vom 23. 9. 1893; E. P. 19542/1893.

eines Papierholländers (Fig. 11) gelegt und mit einer gewöhnlichen Lichtmaschine in Wirksamkeit gesetzt. Beim Bleichen von Geweben wird die Vorrichtung in eine mit Salzlösung gefüllte Kufe eingehängt und das Bleichgut über Walzen zwischen den einzelnen Platten hindurch geführt. Bei einem anderen Apparate desselben Erfinders[1]) sind die ebenfalls in Serien geschalteten Elektroden von Zellen umgeben. Durch diese wird die Alkalichloridlösung während der Elektrolyse mit grosser Geschwindigkeit geleitet.

Der von Siemens & Halske in Wien gebaute »Spitzenelektrolyseur« desselben Erfinders,[2]) der nach Haeussermann[3]) neben dem Knöfler-Gebauer'schen gegenwärtig allein für die Herstellung von Bleichflüssigkeit ernstlich in Betracht kommt, gestattet bei sehr geringem Platingewicht, also niedrigen Anlagekosten, die Erzeugung grosser Stromdichten. Die zu einander parallelen Drahtelektroden sind in der Weise angeordnet, dass jede Drahtelektrode zunächst nur von mehreren entgegengesetztpoligen umstellt ist. Die Drähte sind z. B. über isolirende Streifen aus Hartgummi u. dgl. gewickelt, die in genuteten Leisten so angeordnet werden, dass die Drähte der verschiedenen Streifenpaare wechselständige Drahtreihen bilden, d. h. die Drähte je eines Streifenpaares zwischen die des benachbarten Streifenpaares fallen, wobei die leitende Verbindung der gleichpoligen Drähte durch Aufgiessen einer leicht schmelzbaren Legirung auf die zugehörigen Streifen hergestellt werden kann. Zur Erzielung einer kreis-

---

[1]) E. P. 13728/1893. — [2]) D. P. 85818 vom 14. 4. 1895. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 89.

förmigen oder beliebig krummlinigen Anordnung der Drähte haben die Streifen Ring- oder entsprechend andere Form. Zur Aufnahme der Elektroden dient nach V. Engelhardt[1]) ein prismatischer Kasten aus Hartgummi, der unten, wo die Kochsalzlösung eintritt, trichterartig ausgebaut ist. Die Circulationsgeschwindigkeit der Lauge wird so geregelt, dass der Gehalt der Lösung an activem Chlor bei jedem Durchgange um etwa 0·05% zunimmt. Es ist ökonomisch, nicht über 1% actives Chlor zu gehen. Bei einem solchen Gehalte finden sich, wenn 10%ige Kochsalzlösung bei 20° elektrolysirt wurde, in der Bleichflüssigkeit 2·09% Natriumhypochlorit, 0·60% Natriumchlorat und 7·90% unzersetztes Natriumchlorid. Die Anlagekosten für eine elektrolytische Leinenbleiche, die einer täglich 900 kg Chlorkalk verbrauchenden entspricht, belaufen sich auf 20.000 fl. Die täglichen Betriebskosten betragen bei Anwendung von Wasserkraft 38·90 fl., von Dampfkraft 70·10 fl., während 900 kg Chlorkalk mindestens 90 fl. kosten.

Um eine möglichst hochprocentige Bleichflüssigkeit zu erhalten und die Elektroden gut auszunutzen, bildet sie J. Weiss[2]) aus netz- oder siebartig eng verstrickten Platindrähten. Für Apparate grösserer Leistungsfähigkeit besteht jede Elektrode aus zwei Netzen, deren Zwischenraum mit Platinabfällen gefüllt ist, und die dann durch Nähen mit Draht unter einander verbunden werden. Die Kathode befindet sich oben in dem Zersetzungsgefäss, damit der Wasserstoff schnell entweichen und

---

[1]) Leipz. Monatsschr. Textilind. 1895, Heft 9; Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 202; vgl. a. Elektroch. Zeitschr. (1897) 4, 60 u. 84. — [2]) D. P. 87077 vom 8. 9. 1895.

nicht reducirend auf die Bleichflüssigkeit wirken kann. Die Kochsalzlösung wird unten eingepumpt, während oben die Hypochloritlauge durch einen Ueberlauf austritt. Weil der allergrösste Theil der Platinnetze an der Elektrolyse theilnimmt, sind diese Zersetzungsapparate billiger als andere.

Gautier[1]) will verlustbringende Nebenreactionen bei der Elektrolyse durch Kühlung der Elektroden und anderer Apparatentheile vermeiden.

Hargreaves und Bird[2]) bilden die Elektroden, die zugleich Diaphragmen sind, aus Drahtgaze auf porösem Material.

Die Einschaltung osmotischer Membrane zwischen den Elektroden empfiehlt J. Marx[3]) zur Herstellung von Abtheilungen, in denen das eindiffundirende Chlor und Aetznatron Hypochlorit bilden.

Auch ohne Diaphragmen können nach C. Kellner[4]) Apparate zur elektrolytischen Erzeugung von Bleichflüssigkeiten hergestellt werden, deren innerer Widerstand sehr klein ist. An zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen eines geschlossenen Troges sind mit Nuten versehene Leisten angeordnet, in welche die vortheilhaft aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten bestehenden Elektrodenplatten derartig eingesetzt sind, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die Elektrodenplatten, von denen nur die erste und letzte mit der Stromquelle verbunden sind, werden deshalb in Leisten und nicht direct in die Trogwandungen eingesetzt, um zu verhindern,

---

[1]) E. P. 10032/1894. — [2]) E. P. 835/1894; vgl. a. vorher S. 24. — [3]) D. P. 46757 vom 25. 10. 1887. — [4]) D. P. 76115 vom 20. 4. 1893.

dass ein Theil des elektrischen Stromes an dem freistehenden Ende der Elektrode vorbei durch den Elektrolyten direct zur zweitnächsten Elektrode geht und dadurch ein Stromverlust entsteht. Die zu zersetzende Alkalichloridlösung wird durch eine geeignete Fördervorrichtung im Zickzackwege durch den Apparat hindurchgeführt. Infolge ihrer raschen Strömung bringt sie das Chlor sofort mit dem Alkalihydroxyde zusammen, so dass die schädliche Wirkung des Wasserstoffes verhindert wird. Werden Kohlenplatten als Elektroden verwendet, so wird zwischen Zersetzungsapparat und Bleichgefäss ein Filter aus Glaswolle eingeschaltet. Man kann dadurch ganz klare Bleichflüssigkeit erzielen. Fernere Vortheile dieser Anordnung sind folgende: Zum Betriebe kann jede Dynamomaschine dienen. Von den lästigen Stromcontacten sind nur zwei vorhanden. Man kann den Elektrolyten den längsten Weg durch den Apparat machen lassen, oder ihm die grösste Geschwindigkeit geben, ohne Stromverluste befürchten zu müssen. Der ganze Apparat besteht aus einem einzigen Gefässe, und es sind keine Abdichtungen, Communicationsröhren u. s. w. nöthig.

Ein weiteres elektrolytisches Bleichverfahren ist von Mills[1]) angegeben worden.

Die Bleichkraft der elektrolytisch erzeugten Bleichflüssigkeit nimmt natürlich, wie die jeder anderen, bei tagelangem Stehen ab. Sie zersetzt sich aber, wie V. Engelhardt[2]) an der im Kellner'schen Spitzenelektrolyseur erzeugten beobachtet hat, auch im Lichte

[1]) E. P. 9810, 1887. — [2]) Leipz. Monatsschr. Textilind. 1895, Heft 9; Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 202.

nicht so rasch wie Chlorkalklösung. E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper[1]) wollen die ihrige durch Zusatz von etwas Aetznatron oder Kalkmilch haltbarer machen.

Die elektrische Bleichlauge hat sich gleich gut für alle Textilfasern, insbesondere für Baumwolle und Leinen in Garn und Gewebe, sowie auch bei Halbstoffen (Cellulose) für Papierfabrikation bewährt. Ihre Bleichkraft ist besser als die des Chlorkalks.[2]) Solche, die nur 0·3 g actives Chlor im Liter enthält, gibt nach G. Saget[3]) ein ebenso gutes Weiss wie doppelt so concentrirte Chlorcalciumlauge. Die Lösung von Hermite soll der von Gebauer-Knöfler überlegen sein.

Nach Cl. Beadle[4]) bleicht sie schon bei einmaliger Anwendung vollständig und erfordert nur ein Drittel der Zeit, die bei Anwendung gewöhnlichen Bleichpulvers nöthig ist. Sie dringt nach H. Wartner[5]) leicht und gleichmässig durch die Waaren, während bei Anwendung von Chlorkalk[6]) sich in den Poren leicht Calciumcarbonat niederschlägt und sie verstopft, so dass der Kern der Faser nicht genügend durchgebleicht wird, wodurch gelbe Flecken entstehen. V. Engelhardt (a. a. O.) fand, dass bei Anwendung elektrischer Bleichflüssigkeit die Festigkeit der Baumwollfaser nicht im geringsten litt, während Chlorkalk einen bedeutenden Festigkeitsverlust verursacht. Dasselbe beobachtete H. Wartner (a. a. O.). Dagegen wurden bei Versuchen in der Fabrik

---

[1]) E. P. 2197 vom 30. 1. 1896. — [2]) Dies trifft nach Hasenclever (F. El. (1887) 1, 245) für die nach dem ersten Hermite'schen Verfahren dargestellte Bleichlauge nicht zu. — [3]) Mon. scient. (1896) [4] 10, 257. — [4]) Am. Chem. N. (1897) 75, 78. — [5]) Leipz. Färberztg. (1896) 449. — [6]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 9.

von Wärndorfer, Benedikt & Mauthner[1] Festigkeitsverluste von 14% erhalten. Allerdings ergab Chlorkalk solche von 33%. Nach V. Engelhardt (a. a. O.) braucht man die Waare nicht zu säuern und kommt mit einer Waschung aus, wodurch die Kosten wesentlich ermässigt werden.[2] Diese berechnet H. Wartner (a. a. O.) zu 2 Pfennige auf 1 Pfund Garn, einschliesslich aller Unkosten. Wichtig ist auch die stets gleichbleibende Concentration der Bleichflüssigkeit und die Unabhängigkeit des Bleichers von den Preisschwankungen des Chlorkalks.

c) Chlorsäure und Chlorate.

Chlorsäure stellte zuerst Kolbe[3] 1844 elektrolytisch aus Unterchlorsäure her. Nach D. Tommasi[4] kann sie aus nicht angesäuerten Lösungen von Kaliumchlorat erhalten werden, während in angesäuerten Reduction stattfindet.

Kaliumchlorid hatte schon vorher Berzelius durch Elektrolyse in Kaliumchlorat übergeführt. Kolbe (a. a. O.) bestätigte seine Versuche.

Ueber das Verhalten des Kaliumchlorats bei der Elektrolyse haben Brester (vgl. S. 82), Kolbe (vgl. S. 71), Bouis, Gladstone und Tribe (vgl. S. 41) gearbeitet.

Die Spannung, die zur Zersetzung der Alkalichloride nöthig ist, berechnet H. D. Ch. Nourrisson[5] aus den thermochemischen Daten zu 2·02 V. Da die Bildung von Hypochloriten und Chloraten aber nicht primär,

---

[1] Centralanz. El.; Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 116. — [2] Vgl. dazu Chem.-Ztg. (1889) 13, 800. — [3] Ann. (1844) 49, 393. — [4] Bull. Soc. Chim. (1886) 45, 144. — [5] Soc. de Chim. de Genève vom 14. 12. 1893; Chem.-Ztg. (1893) 17, 1933.

sondern secundär erfolgt, so ist nach F. Oettel[1]) der richtige Werth 2·30 V.

Bei der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Membran entsteht nach demselben Forscher (a. a. O.) nach einiger Zeit in der Anodenkammer eine mit Chlor gesättigte Salzlauge, in der Kathodenkammer eine solche von stets zunehmender Alkalität. Durch die Diffusion dieser beiden Flüssigkeiten bildet sich in der Membran Hypochlorit. Dieses wird an der Kathode rasch wieder zu Chlorid reducirt, an der Anode theils zu Chlorat oxydirt, theils wieder zersetzt in Metall (beziehungsweise Hydrat und Wasserstoff) einerseits, unterchlorige Säure und Sauerstoff andererseits. In analoger Weise werden auch Antheile des tertiär gebildeten Chlorats wieder zersetzt unter Auftreten von Wasserstoff, Hydroxyd, Chlorsäure und Sauerstoff. Ein anderer Theil des Chlorats diffundirt in die Kathodenkammer und wird dort zu Chlorid reducirt. Die Menge der (ausschliesslich secundär auf rein chemischem Wege entstehenden) Sauerstoffverbindungen des Chlors steht in directem Zusammenhange mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Laugen. Diese steigt unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Verschiedenheit der Lösungen und der Durchlässigkeit der Membran. Lässt man in die Kathodenkammer ständig frische Salzlauge laufen, so dass sich Aetzalkali nicht ansammeln kann (das reichliche Hypochloritbildung ververanlasst, vgl. S. 42), so erhält man nur geringe Mengen Hypochlorit.

Beim Arbeiten mit Membran sind nach C. Haeussermann und W. Naschold[2]) concentrirte 80° warme

[1]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 69; vgl. a. S. 41. — [2]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 857.

Kalium- (oder Natrium-) Chloridlösungen der Elektrolyse zu unterwerfen. Als Anode eignet sich das Platin am besten; doch erscheint es, da die Anodenflüssigkeit durch beständig zufliessende Kalilösung immer alkalisch gehalten wird, nicht ausgeschlossen, dass auch andere Materialien wie Blei oder Bleisuperoxyd, hierfür benutzt werden können. An Stelle der reinen Kalilauge wird man die durch den Process selbst erhaltene chloridhaltige Kalilösung verwenden und in der Weise verfahren, dass man die Kathodenflüssigkeit in geeigneter Weise allmählich in den Anodenraum überführt, wobei dann nur das thatsächlich verbrauchte Kaliumchlorid zu ersetzen ist. Die Abscheidung des Chlorats aus der Anodenlösung gelingt leicht, wenn man das nach dem Eindampfen auskrystallisirte Salz behufs Entfernung des zugleich ausgefallenen Kaliumchlorids mit kaltem Wasser wäscht und den Rückstand umkrystallisirt.

Da die Frage nach einem chlor- und alkalibeständigen Diaphragma von geringem Widerstande kaum schon gelöst ist, war es von grösster Bedeutung, dass weitere Untersuchungen F. Oettel's[1]) die Chlorat-Herstellung auch ohne Diaphragma ermöglichten. In am besten $20^0/_0$igen Lösungen, die mit Alkali ($2^0/_0$)[2]) versetzt sind, entsteht vorwiegend Chlorat, während das Hypochlorit, das bei Elektrolyse neutraler Lösungen vorherrscht, sehr zurücktritt. Mit der Chloratbildung in alkalischer Lösung geht eine sehr lebhafte Wasserzersetzung, also Sauer-

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 354 und 474. — [2]) Der Zusatz von Aetzalkali und auch von alkalischen Erden (vgl. S. 66 u. 68) wurde schon von Ch. Watt 1851 empfohlen. Sein Verfahren enthält bereits die wesentlichsten Grundlagen der späteren Arbeitsweisen. Vgl. J. B. C. Kershaw, Electrician (1896) 38, 542.

stoffentwicklung einher, die mit der directen Chloratbildung innig zusammenzuhängen scheint. Mit abnehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Chlorats. Obgleich aller Wahrscheinlichkeit nach bei den Versuchen die höchste überhaupt zu erzielende Ausbeute noch nicht erreicht wurde, so scheint es doch für eine einigermassen glatte Bildung von Kaliumchlorat nöthig zu sein, dass mindestens 30% des angewandten Stromes Wasserzersetzung bewirken muss; die höchste Ausbeute würde somit 70% betragen. Erhöhung der Alkalität und der Temperatur begünstigen die Wasserzersetzung; die Hypochloritbildung aber, und damit die Reductionsverluste, vermindern sich entsprechend, während die Chloratausbeute sich erhöht. Der Einfluss der Stromdichte ist von den übrigen Versuchsbedingungen abhängig, wie überhaupt Alkalität, Temperatur und Stromdichte in einem derartigen Zusammenhange zu einander stehen, dass, wenn zwei von ihnen festgesetzt sind, durch zweckmässige Wahl des dritten stets annähernd eine gleich günstige Chloratbildung erzielt werden kann. Soll z. B. in der Kälte mit hoher Stromdichte gearbeitet werden, so muss man die Lauge stark alkalisch machen, soll andererseits eine heisse schwach alkalische Lauge benutzt werden, so wird man die Stromdichte an der Anode wesentlich niedriger bemessen können. Im Allgemeinen gilt die Regel, dass die Verringerung der Anoden-Stromdichte eine Steigerung der Wasserzersetzung, also Vermehrung der Chloratbildung zur Folge hat, während eine geringe Kathoden-Stromdichte die Hypochloritbildung begünstigt und damit Veranlassung zu beträchtlichen Reductionsverlusten giebt. Die Bildung

des Natriumchlorates erfolgt im Grossen und Ganzen genau so, wie die des Kaliumsalzes. Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten: einmal wirkt die Gegenwart des Natriumhydrats in höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge Kaliumhydrat; dann aber auch steigt fortwährend der Wasserzersetzung bewirkende Antheil des Stromes, weil das gebildete Chlorat sich nicht ausscheidet, sondern, seiner Anhäufung entsprechend, in steigendem Maasse an der Stromleitung mit theilnimmt. Ein wesentlich anderes Bild zeigt sich bei der Darstellung des Calciumchlorates, wo Stromausbeuten bis zu 87% beobachtet wurden.

Da bei Zusatz von Alkalihydroxyden infolge von Wasserzersetzung Stromverluste auftreten, suspendirt C. Kellner[1]) zur Erhöhung der Ausbeute an Chlorat ungefähr 3% Calciumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd oder andere in Wasser schwer lösliche Oxyde oder Hydroxyde in der Flüssigkeit, wie bei der Herstellung von Bleichflüssigkeiten schon länger vorgeschlagen ist. Es wird nur Kaliumchlorid zersetzt. Das an der Anode auftretende Chlor wird von dem Kalk gebunden; das verbrauchte Calciumhydroxyd wird durch erneute Auflösung einer geringen Menge der suspendirten Theilchen ersetzt. Die Calciumchlorverbindungen setzen sich theilweise mit Kaliumchlorid in Kaliumchlorat und Calciumchlorid, theilweise mit dem Kaliumhydroxyd an der Kathode in Kaliumchlorverbindungen und Calciumhydroxyd um. Das Calciumchlorid wird durch den Strom in Chlor und secundär entstehendes Calciumhydroxyd zerlegt. Das Calciumhydroxyd wirkt also nur

[1]) D. P. 90060 vom 8. 12. 1895; E. P. 23591/1895.

als Sauerstoffüberträger an das Kaliumchlorid, ohne selbst an der Elektrolyse theilzunehmen. Calciumhydrat- oder Magnesiazusatz hatte schon vorher E. B. Cutten[1]) vorgeschlagen. Er füllt den Kathodenraum mit Magnesiumchloridlösung, den inneren, durch eine poröse Scheidewand davon getrennten Anodenraum mit einer Lösung von Kalium- und Magnesiumchlorid, die Kalkhydrat oder Magnesia enthält. Es wird gut gerührt. Die Elektroden bestehen aus Kohle. Denselben Zweck will die Elektricitäts-Actiengesellschaft vormals Schuckert & Co.[2]) durch Zusatz von 1—5% Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten zu der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Chloridlösung erreichen. Die Alkalität an der Anode muss während des ganzen Processes, der bei 40—100° mit D_{qm} = 500—1000 A. betrieben wird, stets wesentlich von Carbonaten herrühren, weshalb man ständig oder zeitweise Carbonate zufügt oder Kohlensäure einleitet. Letztere kann auch von organischen Verbindungen, die bei der Elektrolyse schnell Kohlendioxyd liefern, wie von Essigsäure, Oxalsäure oder von Kohlehydraten entnommen werden. Um möglichst viel Chlorid zu zersetzen, muss andererseits der Gehalt der Lösung an Alkalicarbonaten so gering gewählt werden, als die secundäre Chloratbildung aus Carbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt. Eine zu hohe Alkalität wird durch Salzsäure abgestumpft. Das Auftreten von Hypochlorit muss möglichst herabgedrückt werden. Mit zunehmendem Gehalt der Lösung an Chlorat sinkt die Ausbeute. Man unterbricht daher den Process, so-

---

[1]) A. P. 480492 u. 480493 vom 9. 8. 1892; vgl. Andreoli, Lum. él. (1892) 46, 218. — [2]) D. P. 83536 vom 2. 9. 1894.

bald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet. Die Lösung wird dann abgezogen und, wenn sie das Kaliumsalz enthält, krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge geht in den Betrieb zurück. Die Natriumchloratlauge wird eingedampft. Das in der Wärme abgeschiedene Kochsalz schöpft man ab und benutzt es von neuem zur Elektrolyse, während aus der Mutterlauge das Natriumchlorat gewonnen wird.

Aehnlich werden zur Gewinnung von Erdalkalichloraten der Chloridlösung von derselben Gesellschaft[1]) fein gemahlene oder geschlämmte natürliche oder besser noch frisch gefällte künstliche Erdalkalicarbonate oder -hydrate oder Gemische zugefügt. Dieser Zusatz wird durch mechanisches Aufrühren der Lauge, durch Einblasen von Luft, Kohlensäure etc. suspendirt erhalten. Beispielsweise wird eine heisse 30—40%ige Bariumchlorid-Lösung, der 1—5% Bariumcarbonat oder -hydrat zugesetzt sind, mit $D_{qm} = 500—1500$ A. so lange elektrolysirt, als es der Nutzeffect rechtfertigt.

Bei Herstellung von Kaliumchlorat setzt E. B. Cutten[2]) der Kaliumchloridlösung Magnesiumchlorid zu (vgl. S. 67) und arbeitet mit Wechselströmen von niedriger Wechselzahl.

Um den Wasserstoff unschädlich zu machen, wenden W. T. Gibbs und St. P. Franchot[3]) neben Kohlenanoden Kathoden aus Kupferoxyd auf Drahtgittern an. Das durch Reduction entstandene Kupfer wird durch Glühen wieder oxydirt. Ob eine Ersparniss durch diese Depolarisation erzielt wird, ist fraglich.

---

[1]) D. P. 89844 vom 24. 3. 1896. — [2]) A. P. 491701 vom 14. 2. 1893. — [3]) E. P. 4869 vom 7. 5. 1893; A. P. 493023 vom 7. 3. 1893.

Hurter[1]) benutzt folgenden Apparat (Fig. 12). Als Kathoden dienen gusseiserne Zersetzungsgefässe *A*, die innen mit einer aus Cement und Sand bestehenden porösen Ausfütterung *B* versehen sind. Die Ausfütterung wird dadurch porös gemacht, dass man der Cement-Sand-Mischung Salz zufügt und letzteres nach erfolgter Abbindung des Cementes auslaugt. Als Anoden dienen Platinbleche *C*. Die Gefässe werden in der aus der Figur ersichtlichen Art in Serie geschaltet. *D, D, D* sind Isolirringe. Durch *G* lässt man eine ätzkalihaltige Kaliumchloridlauge in das oberste Gefäss einfliessen. Die Verbindungsrohre *E, E, E* aus nichtleitendem Materiale führen die Flüssigkeit oben aus dem obersten Gefässe in die untersten Flüssigkeitsschichten des nächsten Gefässes, bis sie aus dem Ausflussrohre *H* des letzten austreten kann, *J, J, J, J* sind Gasaustrittsrohre. Durch Einlegen von Dampfheizrohren oder durch die bei hoher Stromdichte erzeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Choratbildung geeigneten Temperatur (45—80°).

Fig. 12.

H. Blumenberg[2]) arbeitet mit Diaphragma so, dass das im Anodenraume erzeugte Chlor in den Kathodenraum geleitet wird, wie es früher auch schon

[1]) E. P. 15396/1893; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 174. — [2]) A. P. 519400 vom 8. 5. 1894; D. P. 80395 vom 8. 5. 1894.

die Elektrochimique Compagnie de St. Béron[1]) vorgeschlagen hatte. Der Elektrolyt wird ausserhalb der Zelle durch Absetzenlassen von dem Halogenat befreit, und nachdem er von Neuem mit Halogensalz gesättigt ist, wieder dem Elektrolyseur zugeführt. Man kann nach Blumenberg[2]) auch das Chlor sammeln und ausserhalb der Zelle in die Aetzlauge leiten. Es empfiehlt sich im Anodenraume mit erhöhtem, im Kathodenraume aber unter gewöhnlichem Drucke zu arbeiten. Auch C. Kellner[3]) bildet ausserhalb des Elektrolyseurs Hypochlorit, indem er das Chlor in einem Koksthurm von unten einer Sodalösung entgegenströmen lässt.

Die im Kathodenraume entstehende basische Lösung leiten H. Gall und A. de Villardy de Montlaur[4]) in den davon durch ein Diaphragma getrennten Anodenraum. Die Elektroden liegen horizontal. Die unten befindliche Anode besteht aus 90%iger Platin-Iridium-Legirung, die Kathode, wie gewöhnlich, aus Eisen oder Nickel. $D_{qf} = 465$ A., $E = 5$ V. Neuerdings wird von der Société d'Electrochimie[5]) in den Anodenraum Alkalilauge mit hineingegeben und die Kathode mit einer Asbesthülle umgeben, durch die zugleich der Wasserstoff in das Freie strömt.

Bedeutende Anlagen zur elektrolytischen Erzeugung von Kaliumchlorat sind[6]) die der Société d'Electrochimie in Vallorbes (Jura), wo mit 2000 Pferdekräften

---

[1]) E. P. 13406 vom 10. 7. 1893. — [2]) A. P. 536848 vom 2. 2. 1895 u. 537179 vom 9. 4. 1895. — [3]) E. P. 10200/1892. — [4]) E. P. 4686 vom 29. 3. 1887; F. P. 179418; A. P. 492003; vgl. a. Eng. a. Min. News (1892) 615; Rev. de Chim. ind. (1893) 89; Korda, Mon. scient. (1894) 502. — [5]) F. P. 242073. — [6]) Rigaut in Lum. él. (1891) 40, 101; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 95; vgl. a. Bull. intern. de l'él. (1890) 42.

Wasserkraft nach dem Verfahren von Gall und Montlaur rund 600.000 kg Chlorat im Jahre erzeugt werden sollen, die der Stockholmer Superphosphat-Actiengesellschaft bei Mansboe in Dalekarlien, die eine Wasserkraft von 6500 Pferdekräften ausnutzen, und bei Avesta am Dal Elf[1]) mit 3500 verfügbaren Pferdekräften, sowie die nach Blumenberg arbeitenden der Chemical Construction Comp.[2]) zu Niagara Falls mit 4000 Pferdekräften, von denen allerdings vorläufig nur 500 ausgenutzt werden. In Deutschland fabriciren Elektron in Frankfurt und die Bitterfelder Werke Kaliumchlorat, in England (Northwich) Bowman-Thompson & Comp. nach Hargreaves Natriumchlorat.[3])

d) Ueberchlorsäure und Perchlorate.

Ueberchlorsäure gewann Kolbe[4]) 1844 durch Elektrolyse von Unterchlorsäure (vgl. S. 62), Perchlorat[5]) neben Chlor bei der Elektrolyse von Kaliumchlorat-Lösungen an der Anode. Perchlorat war schon vorher von Berzelius (vgl. S. 62) dargestellt worden. Nach Riche[6]) können die Halogene und Halogenwasserstoffsäuren in wässeriger Lösung durch den elektrischen Strom zu Ueberchlor-, Ueberbrom- und Ueberjodsäure oxydirt werden. P. Hautefeuille und J. Chappuis haben Gemenge von Perchloraten und Nitraten aus der

---

[1]) Engin. (1898) 55, 685. — [2]) Electrician Lond. (1896) 37, 661; Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 180. — [3]) Weitere statistische Daten s. bei J. B. C. Kershaw, Electrician (1896) 38, 548. — [4]) Ann. (1844) 49, 393. — [5]) Ann. (1849) 69, 257, 294. — [6]) Compt. rend. (1858) 47, 348.

wässerigen Lösung des weisslichen Anflugs, der bei Einwirkung elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Sauerstoff, Chlor und wenig Stickstoff entsteht, durch Einwirkung von Basen erhalten. Tommasi[1]) (vgl. S. 62) fand, dass angesäuerte Lösungen von Kaliumperchlorat reducirt, neutrale in Alkali und freie Säure gespalten werden.

[1]) Bull. soc. chim. (1886) 45, 144.

4. Brom.

Die Verfahren zur Bromgewinnung von G. Nahnsen und C. Hoepfner sind bereits unter Chlor auf S. 32 und 33 besprochen worden.

a) Bromwasserstoffsäure.

Brom und Wasserstoff vereinigen sich nach Balard[1]) beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch das Gemenge unmittelbar an der Stelle der hohen Temperatur. Die von E. Becquerel und Riche angegebenen Bildungsweisen sind bereits unter Chlor auf S. 40 erwähnt worden.

b) Hypobromite und Bromate.

Bei der Elektrolyse der Alkalibromide erhielt H. Pauli[2]) in neutralen Lösungen erst Hypobromit. Dieses wird je nach den Stromdichten und der Temperatur fortwährend in verschieden grossen Mengen reducirt. In der Kälte erreicht der Antheil an Bromat nie bedeutende Beträge. Dagegen wiegt es bei alkalischen Lösungen in der Endlauge vor. Bei diesen tritt ebenfalls Hypobromit in nicht unbeträchtlicher Menge auf;

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (1851) 82, 847. — [2]) Inaug.-Diss. Berlin 1897.

ein vollkommenes Zurücktreten oder Verschwinden ist, entgegengesetzt den Resultaten bei der Elektrolyse alkalischer Kaliumchloridlösungen nicht zu erreichen. Mit zunehmender Alkalinität wächst der Wasserzersetzung bewirkende Antheil des Stromes und die relative Ausbeute an Bromat, während die Gesammtausbeute sinkt. Bei der Erhöhung der Temperatur bildet sich in Folge theilweiser Umsetzung des Hypobromits mit Brom mehr Bromat. Gleichzeitig steigt aber auch die Wasserzersetzung, die zur bevorzugten Stromwirkung wird, wenn die Bäder über ein Procent freies Alkali enthalten. Bei niedriger Temperatur treten die schädlichen Factoren: Wasserzersetzung und Reduction nicht sehr stark hervor. Der wichtigste Factor zum Erreichen weitgehender Oxydation oder Reduction ist geeignete Wahl der Stromdichte. Ist diese an der Kathode gering, so tritt bei neutralen oder schwach alkalischen Bädern in der Kälte vorwiegend Reduction von Hypobromit auf. Diese Verluste werden bei schwach alkalischem Elektrolyten in der Wärme und bei stark alkalischem in der Kälte kleiner, dagegen steigt die Wasserzersetzung. Ist die Anodenstromdichte gering, die bestrahlte Fläche also gross, so tritt eine Wasserzersetzung auf, als deren Basis die Elektrolyse von Hypobromit angesehen wird. Eine neutrale 20 %ige Kaliumbromidlösung ergab z. B. bei einer Temperatur von 2—5 Grad mit $D_{qdm, K}$ = 1500 A., $D_{qdm, A}$ = 150 A. (Spannung 3·4—3·6 V.), in der Endlauge 86·66 % der Theorie an wirksamem Brom, oder von 2·6902 g 1·8371 g als Hypobromit, 0·8531 g als Bromat; eine mit 4% Kaliumhydroxyd versetzte, bei 4—5° mit $D_{qdm\ K}$ = 1300 A; $D_{qdm\ A}$ = 130 A. (Span-

nung 2·9 V) 74·29 % der Theorie an wirksamem Brom, oder von 1·8030 g 0·1959 g als Hypobromit und 1·6071 g als Bromat. Bei Dauerversuchen bewährte sich als Elektrodenmaterial Platin vorzüglich; an der Anode löst sich etwas als Bromplatin. Blei ist wegen der secundären Bildung von Superoxyd nicht brauchbar. Von Kohlen sind die an der Oberfläche graphitirten verwendbar Besonders zeichneten sich die Lessing'schen durch grosse Härte und Widerstandsfähigkeit aus. Bei der Elektrolyse von Calciumbromid- und Magnesiumbromidlösungen werden jedenfalls höhere Ausbeuten als beim Kaliumbromid zu erzielen sein, allerdings unter Steigerung der Badspannung.

c) Ueberbromsäure.

Ueber die Arbeiten von Riche vgl. S. 71.

---

5. Jod.

Jod kann durch Elektrolyse von Jodwasserstoffsäure und Jodidlösungen an der Anode erhalten werden, wogegen die Jodsäure in $H + (JO_5 + O)$ zerfällt. Faraday[1]) erhielt es aus Kaliumjodid durch den Strom der Elektrisirmaschine. Die verdünnte Jodwasserstoffsäure verhält sich nach demselben Forscher[2]) bei der galvanischen Zersetzung ähnlich wie die Salzsäure (vgl. S. 32).

T. Parker und A. E. Robinson[3]) bringen in den Anodenraum die mit Schwefelsäure versetzte Lösung eines Jodids und Platin oder Kohle als Elektrode, in den Kathodenraum Alkali- oder Sodalauge und eine eiserne Elektrode. $D_{qcm} = 0.02$ A. Intermediär sollen Jodwasserstoffsäure und Jodsäure entstehen.

Zur indirecten Bestimmung des Jods und anderer Halogene wollen Luckow[4]) und Ed. Whitefield[5]) in der Silberverbindung das Metall durch Elektrolyse bestimmen. Diese Methode ist umständlicher und nicht genauer als die directe Wägung der Silberhalogenide. Empfehlenswerther ist das Verfahren von

---

[1]) Exp. Res. Ser. 3, § 312; Ser. 4, § 455 u. f. — [2]) Exp. Res. (1834) Ser. 7, § 767 u. 771. — [3]) Electrician (1889) 23, 344; E. P. 11479 vom 9. 8. 1889. — [4]) Zeitschr. anal. Ch. (1880) 19, 11. — [5]) Am. Chem. J. (1887) 8, 421.

G. Vortmann[6]), das Jod auf einer Silberanode als Silberjodid abzuscheiden. Die Lösung des Jodids (z. B. bis 0·3 g Kaliumjodid) wird mit 6—10 ccm 10%iger Natronlauge versetzt und auf 100 oder 150 ccm verdünnt. Als Kathode dient Platin oder Kupfer, als Anode eine uhrglasförmige Scheibe aus reinem Silber von 6 cm Durchmesser. Die Kathode wird vortheilhaft über der Anode angebracht, damit Theilchen des Niederschlages nicht durch die Wasserstoffbläschen losgelöst werden. Der alkalischen Jodlösung können 2—3 g Seignettesalz zugesetzt werden. Dies ist nothwendig, wenn nur geringe Jodmengen (etwa 0·02 g) zu bestimmen sind, weil sonst das Silberjodid schlecht haftet und suspendirte Theilchen von ihm die Flüssigkeit trüben. D_{qdm} = 0.03—0·07 A., Spannung 1.94—2 V., wenn man in der Kälte; 1·2—1·3 V., wenn man in der Wärme arbeitet. Bis zu Ende der Elektrolyse sollte man nicht erwärmen, da sonst die Flüssigkeit leicht trübe wird. Die Schale wird bedeckt gehalten und verdampfendes Wasser ersetzt. Gegen Ende der Fällung fängt das citronengelbe Silberjodid an, stellenweise bräunlichviolett zu werden. Bei grösseren Mengen (über 0·2 g Jod) wird die Anode vortheilhaft ein oder mehrere Male gegen eine frische ausgewechselt. Sind Sulfate, Nitrate, Acetate oder Tartrate zugegen, so darf die Elektrolyse nicht unnöthig lange fortgeführt werden, da sonst Silber an die Kathode geht oder die Flüssigkeit sich trübt. Ammonsalze dürfen nicht vorhanden sein. Das Silberjodid wird nach dem Trocknen im Luftbade erhitzt, bis es hochroth geworden

---

[1]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 187; (1895) 2, 169; Akad. d. Wissensch. Wien, 11. Juli 1895.

oder eben geschmolzen ist, oder bis schwarze Punkte von Silbersuperoxyd, die sich auf ihm befinden, weiss geworden sind. Zur Regenerirung der Anode bringt man sie als Kathode in Kaliumcyanidlösung oder in verdünnte Natronlauge, spült das schwammige Silber ab, trocknet die Elektrode mit einem Tuche und glüht.

Die Silberverluste sind sehr gering. Dies ist ein Vortheil dieser Methode gegenüber den gewichts- und maassanalytischen. Die Bestimmung des Jods in Jodaten nach diesem Verfahren ergab bisher keine absolut genauen Resultate, die des Broms und Chlors scheint mit weniger Schwierigkeiten verknüpft zu sein.

a) Ueberjodsäure.

Ueber die Arbeiten von Riche vgl. S. 71.

6. Sauerstoff.

Neben Wasserstoff wird bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser stets Sauerstoff gewonnen. Die Methoden und Apparate, die bei jenem (S. 1 ff.) angegeben sind, dienen deshalb auch dazu, diesen darzustellen. Bei Verwendung von Palladiumkathoden entsteht nur Sauerstoff, ebenso nach Habermann[1]), wenn eine Lösung von Kaliumpermanganat oder besser noch Chromsäure (20°/$_0$) in verdünnter Schwefelsäure elektrolysirt wird.

A. Coehn[2]) will die Kosten der Zersetzung von Wasser (und den Halogenwasserstoffsäuren) dadurch vermindern, dass er mit Wasserstoff beladene negative Accumulatorplatten in Elementen nach dem Daniell'schen Typus an Stelle des Zinks zur Stromerzeugung benutzt, und so elektrolytisch Sauerstoff (oder die Halogene) gewinnt. Die hierbei gebrauchte, Wasserstoff occludirende Kathode wird wieder in eben beschriebener Weise verwendet etc. Der technische Erfolg des Verfahrens ist zweifelhaft.

Elektrolysirt man concentrirte Schwefelsäure, so entwickelt die dabei zuerst entstehende Ueberschwefelsäure nach Gladstone und Tribe[3]) beim Eintauchen von Platin mehrere Tage lang Sauerstoff.

Dieser entsteht auch bei der Elektrolyse vieler gelöster oder geschmolzener sauerstoffhaltiger Verbin-

---

[1]) Zeitschr. angew. Ch. (1892) 325. — [2]) D. P. 75930 vom 14. 7. 1893. — [3]) J. Chem. Soc. (1883) 43, 345.

dungen. 1772 beobachtete ihn schon Priestley bei der Einwirkung elektrischer Funken auf Mennige. Wird eine mit 10% Schwefelsäure versetzte Kupfersulfatlösung mit möglichst grosser Kupferplatte als negativer und Platinblech als positiver Elektrode bei 15—20° elektrolysirt, so bildet sich auch ozonhaltiger Sauerstoff, der nach Hoffer[1]) durch Ueberleiten über Mangansuperoxyd vom Ozon befreit werden kann.

Auf ein Gemisch von Sauerstoff und Chlor sind nach P. Hautefeuille und J. Chappuis elektrische Entladungen ohne Einfluss. Bei Gegenwart von Stickstoff in Spuren entsteht ein weissliches, sehr hygroskopisches Product $N_2Cl_2O_{13}$, aus dessen wässriger Lösung durch Basen Gemenge von Nitraten und Perchloraten erhalten werden.

a) Ozon.[2])

Van Marun[3]) beobachtete 1785, dass Sauerstoff oder Luft beim Durchschlagen elektrischer Funken einen eigenthümlichen Geruch annehmen und dann dem Quecksilber seinen Glanz entziehen.[4]) Bei Gegenwart von Stickstoff entstehen dabei nach Houzeau[5]) vorwiegend Stickstoffoxyde.

Eingehender studirte zuerst Schönbein[6]) 1840 die Darstellungsweisen und Eigenschaften des neuen Körpers,

---

[1]) Ungar. naturwissensch. Ber. 1, 8. — [2]) Ueber die Geschichte des Ozons vgl. E. Andreoli, El. Rev. (1892) 30, 98, 188, 201, 351; 31, 342; (1893) 32, 208, 236, 308, 336, 364; ferner E. Andreoli, Ozon iits Commercial Production; its Applications, London, H. Alabaster, Gatehouse & Co. 1893. — [3]) Verhandel. uitg. d. Teyler's II. Genootsch. (1785) 3, 116 ff. — [4]) Bichat und Guntz (Ann. Chim. Phys. (1890) [6] 19, 131), nehmen an, dass die Ozonbildung nur auf der Wirkung der erhöhten Temperatur beruht. Dieser Annahme widersprechen andere Beobachtungen (vgl. später S. 84). — [5]) Compt. rend. (1870) 70, 1286. — [6]) Pogg. Ann. (1840) 50, 616 u. ff.

den er Ozon nannte. Er, Delarive[1]) und Rundspaden[2]) fanden, dass er u. a. auch bei der Elektrolyse einer sechsfach verdünnten Schwefelsäure unter Verwendung einer nicht oxydirbaren Anode, am besten eines Platindrahtes, der bis an die Spitze mit Wachs isoliert ist, entsteht. Nach Beobachtungen Meidinger's[3]) muss die Schwefelsäure möglichst abgekühlt werden. Dementsprechend gewann Soret[4]) bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure in Wasserzersetzungsapparaten bei + 6° C. Sauerstoff, der in 100 ccm 0.00009 g Ozon, bei —13·3° C. bis —6° C. solchen, der 0·00027 g Ozon enthielt. In geräumigen Zersetzungsgefässen, die mit Eis und Kochsalz gekühlt waren, konnte er[5]) bei getrenntem Auffangen der Gase Sauerstoff mit 2—6% Ozon erhalten.

Nach Osann[6]) ist der in Kohleelektroden angesammelte Sauerstoff ozonhaltig. Planté[7]) will bei Verwendung von Blei als Elektrode um die Hälfte mehr Ozon als beim Gebrauche von Platinanoden erhalten haben. Reines Wasser liefert bei der Elektrolyse nur Spuren von Ozon. St.-Edme[8]) konnte sogar weder bei seiner Verwendung, noch bei der von angesäuertem Ozon nachweisen. Dagegen fand C. Hoffmann[9]), dass mit steigendem Schwefelsäure-Gehalte des Wassers die Ozonbildung zunimmt und am stärksten bei 1 Vol. Säure auf 5 Vol. Wasser wird. Nach H. Mac Lood[10]) ist die günstigste Säure eine von 1·2—1·25 spec. Gew. Con-

[1]) Pogg. Ann. (1841) 54, 402. — [2]) Pogg. Ann. (1874) 151, 322. — [3]) Ann. (1853) 88, 64. — [4]) Pogg. Ann. (1854) 92, 304; Arch. 25, 175 u. 263. — [5]) Pogg. Ann. (1863) 118, 623. — [6]) J. prakt Chem. (1854) 61, 500. — [7]) Compt. rend. (1866) 63, 181. — [8]) Compt. rend. (1864) 59, 291; vgl. a. Osann, Verh. Würzb. phys.-med. Ges. (1859) 10, 3. — [9]) Pogg. Ann. (1867) 132, 607. — [10]) Chem. N. (18·6) 58, 306; s. a. Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure durch Wechselströme, Electrician (1888) 21, 237.

centrirte Schwefelsäure liefert nach St.-Edme (a. a. O.) kein Ozon, ebenso Lösungen von gereinigtem Kali oder Natron[1]) und glasiger Phosphorsäure, geschmolzene Chromsäure und sehr verdünnte Chromsäurelösungen, während bei Verwendung von gesättigter Chromsäurelösung, schwach befeuchteter glasiger Phosphorsäure und ebensolchen Kalis und Natrons Ozon entsteht.[2]) Wie Chromsäure unter bestimmten Bedingungen befördert auch Kaliumpermanganat die Ozonbildung. Donovan und Gardner[3]) elektrolysiren Permanganatlösungen in H-förmigen communicirenden Gefässen. Spuren oxydabler Substanzen verhindern nach Schönbein die Entstehung des Ozons. Osann[4]) erhielt ozonisirten Sauerstoff bei der Elektrolyse concentrirter Zinksulfatlösung. Sauerstoff, der ozonartig roch und mit Wasser Nebel bildete (?), beobachtete Brester[5]) neben Chlor bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumchlorat an der Anode.

Eine dritte Art von Bildung des Ozons haben van der Willigen[6]), Leroux[7]), Elster und Geitel[8]) an Platindrähten, die elektrisch zum Glühen gebracht waren, beobachtet, während St.-Edme[9]) an glühenden Metallflächen nicht Ozon, wohl aber Stickoxyde beobachten konnte.

Auch die schwachen Spannungen, die nicht geschlossene Batterien ergeben, können nach Berthelot[10]) atmosphärischen Sauerstoff in Ozon überführen. Jere-

---

[1]) Pogg. Ann. (1848) 75, 386. — [2]) Vgl. a. Soret (a. a. O.); Baumert, Pogg. Ann. (1853) 89, 43. — [3]) A. P. 527326 vom 9. 10. 1894; E. P. 19127/1894. — [4]) Pogg. Ann. (1848) 75, 386. — [5]) Archives Néerlandaises des Sciences exactes (1866) 1, 296; Archives Nouv. Sér. (1867) 28, 62. — [6]) Ann. (1856) 98, 511. — [7]) Compt. rend. (1860) 50, 691. — [8]) Wied. Ann. (1890) 39, 321. — [9]) Compt. rend. (1861) 52, 408. — [10]) Compt. rend. (1877) 85, 173.

min[1]) wies Ozon in der Nähe des elektrischen Flammenbogens der Jablochkoff'schen Kerzen nach.

Technisch wird Ozon, oder vielmehr ozonisirte Luft oder ozonisirter Sauerstoff ausschliesslich durch dunkle elektrische Entladungen, die nach Houzeau[2]) viel wirksamer als Funkenentladungen sind, dargestellt. Bei nicht zu grossem Elektrodenabstande scheinen nach Shenstone und Priest[3]) verschiedene Potentialdifferenzen (33—68 elektrostatische C. G. S.-Einheiten) gleich stark zu wirken; stärkere Spannung beschleunigt indessen die Wirkung. Den höchsten Antheil Ozon liefert ein allerdings langsam arbeitender Apparat aus sehr dünnem Glase, bei dem die innere Röhre sehr genau in die äussere passt.

Die zu ozonisirende Luft muss staubfrei sein. Um dies zu erreichen und, was allerdings recht unwahrscheinlich ist, sauerstoffreicher zu machen, presst sie E. Fahrig[4]) gegen eine Reihe von Filtertüchern, die mit einer Albuminschicht überzogen sind. Hierauf wird sie erhitzt, durch Chlorcalcium o. dgl. vorgetrocknet, durch Schwefelsäure vollends getrocknet und in der Leitung auf 4° C. abgekühlt; dann passirt sie gleichzeitig zwei nebeneinander befindliche Ozonisirungsapparate und hierauf zwei hintereinander angeordnete, um endlich im Gasometer aufgefangen zu werden. Der Sauerstoff der verwendeten Luft kann auch[5]) durch Kalknatronmanganat absorbirt werden. Man zersetzt dann bei höherer Temperatur durch Dampf, condensirt diesen, trocknet und erhitzt den Sauer-

[1]) Ber. (1881) 14, 1704. — [2]) Compt. rend. (1870) 70, 1286. — [3]) J. Chem. Soc. (1893) 938; El. Rev. (1893) 33, 204. — [4]) D. P. 61319 vom 22. 6. 1890; vgl. a. West. El. (1892) 11, 109. — [5]) A. P. 511380.

stoff, kühlt ihn wieder ab, führt ihn in Kammern, die mit Stanniol belegt sind und behandelt mit hochgespannten Wechselströmen.

Ferner soll der zu ozonisirende Sauerstoft nach Böhe[1]) trocken sein. Anwesenheit von Wasser würde Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlassen und nach Shenstone und Cundall[2]) das Ueberspringen langer Funken begünstigen. Gegenwart von Stickstoff soll nach Böhe (a. a. O.) Verunreinigung mit Stickstoffoxyden bewirken, nach P. Hautfeuille und J. Chappuis[3]) aber die Ozonisation befördern. Noch mehr thut dies Wasserstoff. Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid scheinen die Ozonbildung nicht zu verhindern, wohl aber Chlor, selbst in kleinen Mengen. Unter vermindertem Druck ist die Ausbeute an Ozon wesentlich niedriger. Starke Abkühlung hingegen vergrössert sie und zwar nach A. Beill[4]) der Richtung einer Geraden folgend, in demselben Maasse, wie die Temperatur abnimmt.

H. Tindal[5]) will zur Erzielung eines hochconcentrirten Productes die Gase nach dem Durchgange durch den ersten Durchladungsapparat kühlen, ehe sie in den zweiten gelangen, nach dessen Passiren vor dem Eintritt in den dritten die Temperatur wieder erniedrigen u. s. f. Natürlich muss auch die Weglänge, die die Gase in den Durchladungsfeldern zurücklegen, die Intensität der Durchladungen und ihre Dauer entsprechend gewählt werden. Dieses Verfahren ist wohl zu unterscheiden von dem der Kühlung der Pole in den einzelnen Apparaten selbst,

---

[1]) Ber. (1873) 6, 439. — [2]) Chem. N. (1887) 55, 244. — [3]) Compt. rend. (1880) 91, 762; vgl. a. 91, 228. — [4]) Wien. Akad. 12. 1. 1893; Chem.-Ztg. (1893) 17, 103. — [5]) D. P. 83298 vom 30. 11. 1894.

bei dem Kühlung der Gase nur in äusserst verschwindendem Maasse stattfindet. Die bei dem Durchladungsprocesse auftretende freie Wärme theilt sich sowohl den Gasen als den Polen der Apparate mit. Die Temperatur der letzteren wird, wenn sie dielektrische Zwischenschichten sind, auch noch ausserdem durch den in ihnen auftretenden Spannungs- oder Energieverlust erhöht. Die dielektrischen Schichten springen dann von selbst oder werden von dem hochgespannten Strome zerstört, da ihre dielektrischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur sich stark vermindern. Bei Durchladungsapparaten ohne dielektrische Zwischenschicht ist eine Polkühlung überhaupt nicht erforderlich.

D'Arsonval[1]) will Ozon aus flüssigem Sauerstoff durch Wechselströme herstellen.

Für die Ozongewinnung sind hohe Spannungen, nach M. Krüger[2]) am besten 20.000 bis 25.000 V. zu verwenden und demzufolge, weil es wegen der Isolation zu schwierig ist, solche Maschinen betriebssicher zu bauen, secundäre Ströme. Diese hochgespannten werden in Transformatoren aus niedrig gespannten primären unterbrochenen Gleich- oder Wechselströmen erhalten. Bis jetzt haben sich Transformatoren mit freien Polen am besten bewährt, wie z. B. die Ruhmkorff'schen Inductionsapparate mit Wagner'schem Hammer, die gewöhnlich mit Gleichstrom gespeist werden. Um ein grösseres Transformations-Güteverhältniss zu erzielen, will Schneller[3]) Transformatoren mit geschlossenem Kerne und Wechselströme verwenden. Letztere haben sich in der That für grössere

---

[1]) Elektrot. (1894) 518. — [2]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 48. — [3]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 589.

Apparate am vortheilhaftesten erwiesen. Die steile Curve des secundären Stromes, die für die Ozonbildung wichtig ist, tritt vor allem bei rasch unterbrochenem Gleichstrome auf, verflacht sich aber, wenn der Kraftverbrauch über eine gewisse Grenze steigt, während sie bei Wechselstrom von annähernder Sinusform beinahe unverändert bleibt. Zur raschen und regelmässigen Unterbrechung des Gleichstromes benutzt das neue Siemens-sche Verfahren nach O. Frölich[1]) einen rotirenden Commutator, der entweder auf die Achse der Dynamo, die den primären Strom liefert, direct aufgesetzt ist, oder von einem kleinen Elektromotor bewegt wird. In diesem Falle wächst der Widerstand der Selbstinduction so, dass man im primären Stromkreise bedeutend höhere Spannungen als sonst anwenden, also auch grössere Ozonapparate benutzen kann. Nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) sind regelmässige Schwingungen von bestimmter Periode bei der Ozonbildung wirksamer als die sonst meist angewandten unregelmässigen.

D. Korda[3]) stellt durch Anwendung mehrphasischer Wechselströme ein elektrisches Drehfeld her, das zwischen den wirkenden Elektroden Entladungen wechselnder Polarität erzeugt. Der zu ozonisirende Sauerstoff wird auf diese Weise möglichst ausgiebig bearbeitet. Zur Spannungserhöhung der Entladungsstrahlen des mit geringer Spannung eingeführten Wechselstromes werden unter Benutzung der Capacität des Ozonisirapparates Selbstinductionsspulen eingeschaltet, wobei zur Concentrirung der Entladungsstrahlen ein Körper von hoher Dielek-

---

[1]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 340. — [2]) Wied. Ann. (1894 13 924. — [3]) D. P. 72050 vom 26. 1. 1892.

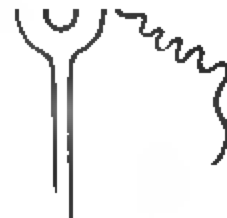
tricitätsconstante angeordnet werden kann. Der mit hoher Spannung zugeführte Sauerstoff dient in Folge seiner Expansion gleichzeitig zur Kühlung der Ozonröhren.

Wesentlich billiger als bisher will N. Tesla[1]) die Ozongewinnung durch Verwendung von Strömen sehr hoher Frequenz machen.

Die Apparate zur Ozonerzeugung können eingetheilt werden in solche mit zwei dielektrischen Schichten, in solche mit einer dielektrischen Schicht und in solche ohne Dielektricum.

Zu den Apparaten mit zwei Dielektrica gehört der von W. v. Siemens,[2]) der zuerst die dunkle elektrische Entladung zur Ozongewinnung benutzte. Er besteht (Fig. 13) aus zwei concentrischen Röhren, von denen die äussere an der innern oben angeschmolzen ist und ein Rohr zur Zuleitung des Sauerstoffs oder der Luft und ein zweites zur Ableitung des ozonisirten Gases besitzt. Die engere Röhre ist innen, die weitere aussen mit Stanniol belegt und die Belegungen sind mit je einem Pole des Inductions-Apparates verbunden. Es findet dann im Raum zwischen den beiden Röhren dunkle Entladung und damit die Ozonisirung des durchgeleiteten Sauerstoff- oder Luftstromes statt. Diesen Apparat modificirte von

Fig. 13.



[1]) A. P. 568177 vom 22. 9. 1896. — [2]) Pogg. Ann. (1857); Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 44.

Babo.[1]) Wills[2]) kühlt die innere Röhre mit Wasser. Nach Houzeau[3]) sind den metallischen Belegungen Flüssigkeitselektroden vorzuziehen, da erstere allmählich uneben werden und dann Funkenbildung verursachen, wodurch die Ausbeute an Ozon verringert wird. Sein Apparat[4]) besteht aus drei conzentrischen Glasröhren. Die innere und der Raum zwischen der äusseren und mittleren ist mit einem Gemische von Kochsalzlösung und Salzsäure gefüllt, während zwischen der mittleren und inneren Röhre der Sauerstoff strömt. Der Apparat liefert in 12 Minuten zu Beginn 9·2 mg, nach 50stündiger Arbeit 8·5 mg Ozon.

Flüssigkeitselektroden verwenden auch Thénard Berthelot, Wislicenus und Kolbe.[5]) In der Thénard'schen Röhre[6]) befindet sich in dem Mantel des äusseren Rohres und in der inneren Röhre eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure, die den Strom gut leitet; durch Tuben eingeführte Drähte vermitteln die Verbindung mit dem Inductionsapparat.

Der Berthelot'sche Ozonapparat[7]) ist eigentlich eine Siemens'sche Röhre; sie befindet sich in einem Standglas, das ebenso wie die innere Röhre mit Wasser gefüllt ist. Ganz ähnlich construiren Siemens und Halske[8]) ihre neuen Ozonglasröhren für kleinere Betriebe (Fig. 14 a. f. S.), die auch bei geringer Constanz des Ganges des Motors brauchbar sind. Für grössere Betriebe

---

[1]) Ann. Suppl. 2, 265. — [2]) Ber. (1873) 7, 769; Nature 8, 148. — [3]) Compt. rend. (1870) 70, 1286. — [4]) Compt. rend. (1872) 74, 1280. — [5]) Regnault-Strecker-Wislicenus, Braunschweig. 1877 S. 73 u. 106. — [6]) Compt. rend. (1872) 75, 178 u. 1785. — [7]) Ann. Chim. Phys. (1877) 10, 166. — [8]) Jahrb. Elektroch. (1894) 1, 196; Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 340.

bestimmt ist die Ozonglimmerröhre, die wenig elektrische Energie verbraucht, aber einen einigermassen constant gehenden Motor verlangt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem mit Glimmer überzogenen Metallrohr, über das ein aus Glimmer zusammengesetztes und aussen mit einer Metallbelegung versehenes Rohr gestülpt werden

Fig. 14.

kann; zwischen den beiden Röhren wird die zu ozonisirende Luft hindurch geführt. Das Metallrohr und die äussere Metallbelegung werden an die Stromquelle angelegt. Dieser Apparat zeichnet sich auch dadurch aus, dass er leicht auseinandergenommen und wieder zusammengesetzt werden kann.

Ebenfalls für technische Darstellung bestimmt ist der Apparat von A. und L. Q. Brin,[3]) der aus einer

[1]) E. P. 11846/1886.

grösseren Anzahl mit einander verbundener Röhrensysteme besteht, die auf einem Holzkasten montirt sind, wie Fig. 15. zeigt. Die Belegungen sind hier ersetzt durch feste Körper in feinvertheiltem Zustande, wie

Fig. 15.

Eisenfeile, Zink- und Kupferspähne, Graphitpulver etc., um die büschelförmige Entladung zu begünstigen und die Ozonisirung zu verstärken. Die inneren wie die äusseren Belegungen der einzelnen Apparate sind unter sich parallel geschaltet und mit den Polen eines Ruhm-

korffapparates in Verbindung. Girerd[1]) verwendet in ähnlichen Apparaten Folien aus Gold und Aluminium, Villon in seinem Ozonapparat, der aus einer Reihe viereckiger Zellen aus Glas besteht, die in einem hermetisch schliessenden Canal aufgestellt sind, Bleiabfälle oder kleine Stückchen Retortenkohle, letztere auch Boillot.[2]) Villon[3]) trennt auch die verticalen Glasplatten, zwischen die Luft oder Sauerstoff von unten durch durchlöcherte Röhren tritt, durch Gaze aus Aluminium oder Kupfer. Korda[4]) benutzt gekühlte vernickelte oder versilberte Glasröhren, zwischen die der Sauerstoff von unten tritt. Die Ströme sind um eine Viertelphase verschoben, so dass die Kraftlinien sich in Drehung befinden. Mondouis und Stocquart[5]) pressen durch Metallgitter und Gazen oder durch Abfälle von oxydirbarer oder nicht oxydirbarer Naturluft oder Sauerstoff unter mehreren Atmosphären Druck.

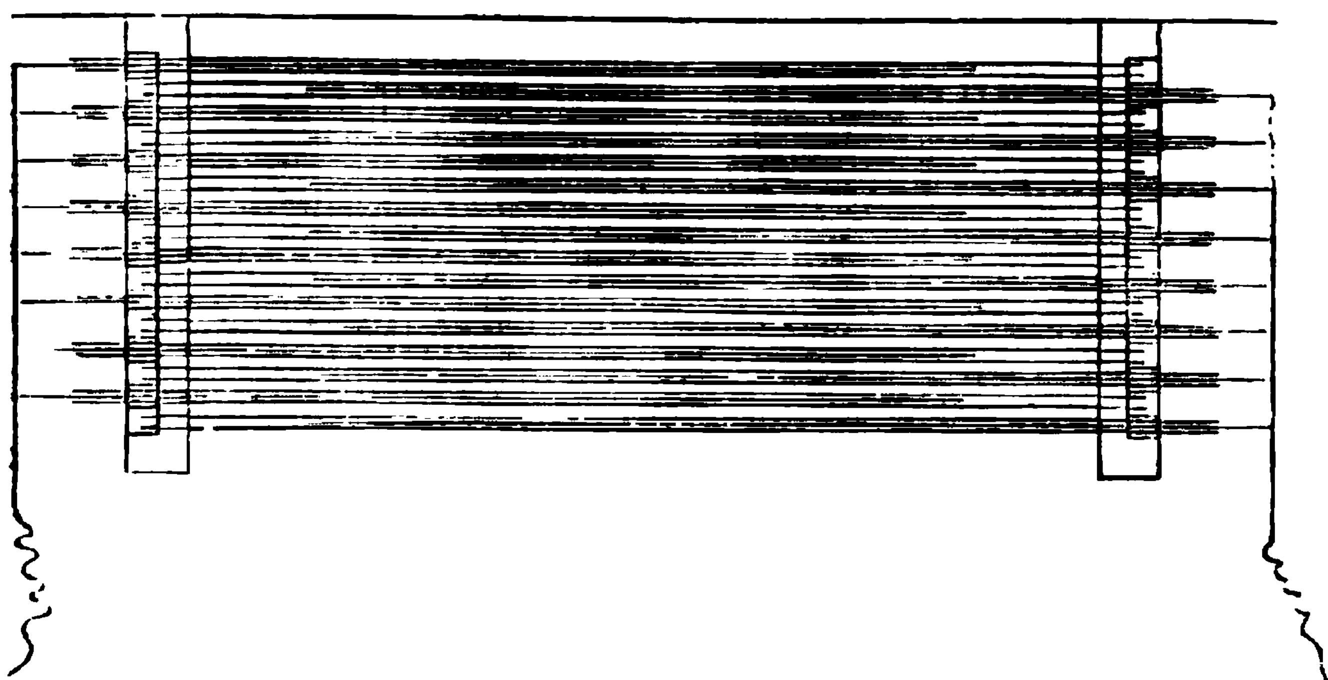
Der Schneller'sche Ozonapparat[6]) (Fig. 16) ist als eine Umsetzung des Babo'schen Apparates für die Bedürfnisse der Technik zu betrachten. Er besteht aus einer grossen Anzahl dünner 75 cm langer Glasröhren, die in netzartigen Rahmen (durch vertical und horizontal gestellte Platten aus Glas oder Porzellan hergestellt) möglichst parallel und in gleichen Abständen von einander liegen. In die Röhren tauchen abwechselnd von der einen und der anderen Seite Drähte aus Kupfer, Eisen oder Aluminium, die in angedeuteter Weise mit den Polen des Inductionsapparates verbunden sind. Sie

---

[1]) El. Eng. N.-Y. (1891) 12, 658. — [2]) Compt. rend. (1872) 75, 118 u. 1735. — [3]) Lum. él. (1891) 39, 229. — [4]) Lum. él. (1892) 44, 582. — [5]) Bull. intern. de l'él. (1892) 98. — [6]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 589.

reichen, um eine Funkenentladung auszuschliessen, nur bis zu einer gewissen Länge in die Röhren, die zudem noch an einem Ende zugeschmolzen sind. Das Ganze ist in ausgemauerten, mit Glas bekleideten Räumen untergebracht, die von den zu ozonisirenden Gasen durchströmt werden. Auf 100 qcm Oberfläche der Elektroden dürfen nur 2—3 Watt verbraucht werden, um eine der

Fig. 16.



Ozonbildung schädliche Wärmeentwicklung zu vermeiden.

H. Tindal[1]) wendet Glasröhren in einem allseitig geschlossenen Behälter an. Um mehr oder weniger davon benutzen zu können, ohne Verluste befürchten zu müssen, sind die Glaswände, die die Röhren einschliessen, verstellbar, und am Boden Schieber angebracht.

Der Ozonapparat von Otto[2]) enthält in einem rechteckigen Kasten parallel angeordnete Elemente aus je zwei Glasplatten, die abwechselnd oben und unten

[1]) D. P. 74430 vom 12. 10. 1893. — [2]) E. P. 748/1895.

mit je fünf Löchern versehen sind, damit die Luft zickzackförmig durch den Apparat streichen muss. Zwischen den Elementen liegen Platten aus Aluminium oder anderem leitenden Materiale und in der Nähe der Plattenränder Asbestplatten zur Innehaltung der Entfernung und zur Dichtung. Die Elemente sind abwechselnd durch Metallstreifen mit zwei Klemmen verbunden.

Ch. J. Yarnold[1]) ordnet in einem Kasten mit hölzernem Boden und Deckel und gläsernen Seitenwänden ein System von Glasplatten an. Jede der letzteren hat auf einer Seite einen Blattgoldbelag. Durch Glasstreifen, die an den Längsseiten des Kastens zwischen die Platten gelegt sind, werden Lufträume zwischen letzteren geschaffen. Die Blattgold-Beläge sind abwechselnd mit dem einen oder anderen Pole der Stromquelle verbunden. Während des Stromdurchganges wird in horizontaler Richtung Sauerstoff durch den Apparat geleitet. Yarnold empfiehlt Wechselströme (125 Wechsel) von 50 V. Bei einer anderen Construction lässt er[2]) die durch Aetzalkalien gereinigte, trockene und abgekühlte Luft zwischen ein System von plattenförmigen gewellten oder sonstwie mit Vorsprüngen versehenen Leitern treten. Diese sind von je einem Paare dünner Nichtleiterplatten derart überdeckt, dass nur an den Ecken die leitende Verbindung abwechselnd mit dem einen und dem anderen Pole einer Elektricitätsquelle hergestellt ist.

Von den Apparaten mit einer dielektrischen Schicht ist der älteste die von Houzeau[3]) abgeänderte

---

[1] E. P. 2488/1894. — [2]) E. P. 24289 1895. — [3]) Compt. rend. (1872) 74, 256.

Babo'sche Röhre. Sie besteht aus einer Glasröhre von 0·1—0·2 mm Wanddicke und einer Länge von 40 cm. In ihr befindet sich ein gerader dicker Platindraht, aussen ein in einer Spirale aufgewickelter dünnerer Draht.

Bichat und Guntz[1]) nehmen als positive Elektrode einen Cylinder, als negative einen in dessen Achse verlaufenden Draht aus Platin. Die Ausbeute an Ozon wächst anfänglich mit dem Quadrate der Potentialdifferenz zwischen Cylinder und Draht. Später wirkt die Temperaturerhöhung störend. Bei umgekehrter Anordnung der Elektroden wird zehnmal weniger Ozon gebildet.

Der von Broyer und Petit[2]) verwendete Ozonapparat hat Spiralen aus Aluminium, von denen eine innerhalb, die andere ausserhalb der innern Röhre sich befindet. Im Betrieb sind drei solcher Röhren hintereinander geschaltet, jede von einem speciellen Ruhmkorff gespeist, die zu einer kleinen Dynamomaschine von 4—6 Amp. und 3 Volt parallel geschaltet sind.

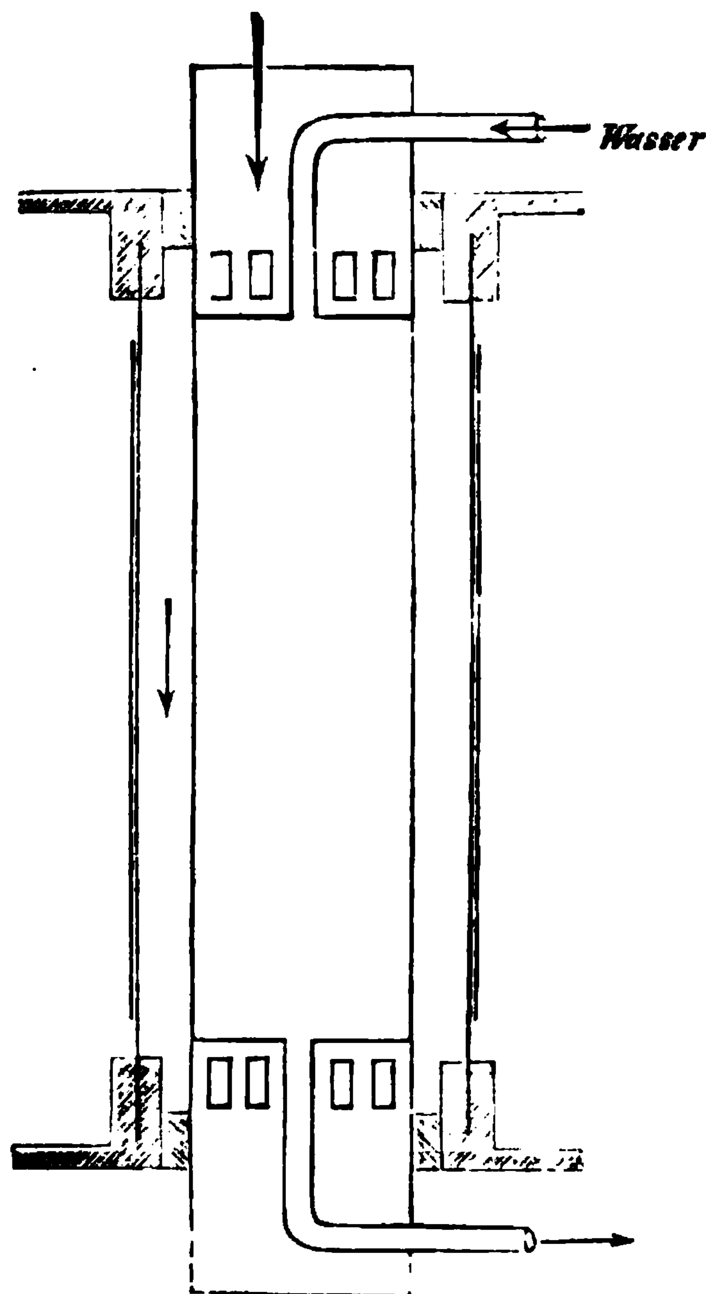
G. Seguy's[3]) brauchbarer compendiöser Ozonisirapparat besteht aus 3 × 7 beiderseits offnen, innen und aussen mit Aluminiumspiralen versehenen kleineren Glasröhren, die in drei grössere eingeschlossen sind.

Ein ebenfalls für die Technik verwendeter Apparat ist der von Tisley in London construirte. Er besteht aus einer Glasröhre von 25 mm Durchmesser und 17 cm Länge, die durch zwei paraffinirte Kupferkappen verschlossen ist. Durch diese gehen die Zu- und Ablei-

[1]) Compt. rend. (1888) 107, 344. — [2]) Bull. intern. de l'él. (1887) 130; El. Anz. (1887) 312. — [3]) Compt. rend. (1896) 122, 1120; vgl. a. Lamares in Rev. intern. de l'él. (1890) 11, 387.

tungsröhren für das Gas, und solche für das zur Kühlung bestimmte Wasser; letztere sind mit dem im Innern befindlichen Blechcylinder verbunden. Dieser ist

Fig. 17.



mit Stanniol überzogen, aus welchem Material auch die äussere Belegung besteht.

Diesem Apparate ähnlich ist der neue Ozonapparat von Siemens & Halske[1]) (Fig. 17). Ueber das innere Metallrohr ist die dielektrische Schicht aus Glas ge-

[1]) D. P. 59565 vom 26. 3. 1891.

stülpt, die aussen ihre Belegung besitzt. Im Metallrohr circulirt zur Kühlung Wasser; der zu ozonisirende Sauerstoff strömt durch Oeffnungen in den zwischen Metallröhre und Dielektricum befindlichen Raum. Mehrere solcher Röhren sind gewöhnlich zu einem sogenannten Rohrgitter vereinigt. Bei grösseren Apparaten besteht das Dielektricum aus einzelnen Theilen, die um das Metallrohr herum angebracht sind. Jeder einzelne Theil hat seine specielle Belegung, die nach der einfachen oder nach der Caskadenschaltung mit einander verbunden werden können; im letzteren Fall kann man die innern Metallröhren ohne Schaden zur Erde ableiten. Der reine Sauerstoff ist noch zu trocknen, ebenso muss die Luft getrocknet und von Staubtheilchen befreit werden, da sich sonst leitende Verbindungen zwischen den Belegungen herstellen und die Glimmentladung aufhört, einer discustiven Entladung Platz gebend.

E. Fahrig[1]) vergrössert die wirksame Oberfläche der Metallplatten, die aus Zinn-, Platin- oder Aluminiumblech bestehen und erhöht ihre Dauerhaftigkeit durch Gleichmässigmachen der Entladung, indem er die Metallplatten auf einer Seite in eigenthümlicher Weise durchlocht, so dass sie auf der anderen Seite eine grosse Anzahl von in regelmässigen Abständen befindlichen cylindrischen oder abgestumpft kegelförmigen Erhöhungen besitzen. Je zwei Platten sind in bekannter Weise durch eine schlecht leitende Platte isolirt.

E. Andreoli[2]) bringt in einem Holzkasten eine Reihe metallener Scheidewände an, die abwechselnd paarweise auf den einander zugekehrten Seiten mit

[1]) D. P. 56727 vom 22. 6. 1890. — [2]) E P. 17426/1891.

feinen Spitzen besetzt sind. Zwischen den mit Spitzen bedeckten Seiten sind Platten aus einem dielektrischen Stoffe angebracht. Aehnlich ist eine Vorrichtung[1]) zur gleichzeitigen Erzeugung von Ozon und Licht. Sie besteht aus einer, mit zahlreichen Spitzen besetzten Elektrode in luftleerem Glasgefässe und einer zweiten ähnlichen, die an der Aussenseite des Gefässes so angeordnet ist, dass ihre Spitzen dicht an die Glaswand treten. Als Stromquelle dient ein Ruhmkorff'scher Inductor oder ein Umwandler von hoher Frequenz. Beim Einschalten der Vorrichtung wird das Innere des Gefässes leuchtend, während an den äusseren Spitzen unter Ozonentwicklung Glimmlicht auftritt. Unter Benutzung feuchter und kühler Luft werden mit dem Apparate in der Praxis in der P.-Stde. 48 g Ozon erhalten.[2]) Bei einem anderen Apparate desselben Erfinders[3]) besteht die in der Glasröhre eingeschlossene Elektrode aus ziemlich dünnem Drahte, die äussere aus einer mit vielen Spitzen oder anderen Hervorragungen versehenen Drahtspirale.

Der Ozonisator von M. Pridham und The Electric Rectifying and Refining Company[4]) besteht aus zwei in einander stehenden Kästen, von denen der innere, durch Wasser gekühlte aus leitendem, der äussere aus nichtleitendem Materiale hergestellt ist. Die äussere Oberfläche beider Kästen ist mit einem körnigen Pulver eines guten Leiters bestreut.

---

[1]) D. P. 77925 vom 16. 11. 1893; A. P. 512265 vom 9. 1. 1894. — [2]) Soc. Chem. Ind., Lond. Sect. 4. 2. 1897; Chem.-Ztg. (1897) 21, 141. — [3]) E. P. 21791/1892; El. Rev (1893) 33, 551. — [4]) A. P. 574341 vom 29. 12. 1896.

Bei den Ozon-Apparaten ohne Dielektricum wollen A. Schneller und W. J. Wisse[1]) die Bildung von Funken oder Lichtbogen dadurch vollständig vermeiden, dass sie zwischen dem Stromumformer und den Entladerflächen einen oder mehrere Widerstände einschalten. Als Entladungspole dienen gelochte Metallplatten oder Drahtkörper aus parallelen oder verflochtenen Drähten.

Als Widerstände schlägt H. Tindal[2]) Flüssigkeitssäulen vor. Die Wahl ihrer Höhe wird abhängig sein von dem specifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und ferner abhängig von dem zwischen Transformator und Pole anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zur Vermeidung der Funkenbildung oder Erzeugung eines mehr oder weniger intensiven Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann man natürlich auch den Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfactoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke anpassen. Um den Querschnitt zu reguliren, kann man selbstverständlich auch mehr als eine dieser dann parallel geschalteten Flüssigkeitssäulen anordnen oder, um die Höhe der Flüssigkeitssäule zu reguliren mehr als eine dieser dann hintereinander folgenden Flüssigkeitssäulen in einer zweiten oder weiteren Glasröhre anwenden. Diese Flüssigkeitswiderstände haben noch den Vortheil vor den festen oder gasförmigen Widerständen ausser ihrer Constanz voraus.

---

[1]) D. P. 80946 vom 21. 1. 1894; E. P. 5656/1894. — [2]) D. P. 83299 vom 30. 11. 1894.

dass bei ihnen eine Funkenbildung dadurch unmöglich ist, dass in diesem Falle sofort eine Gasbildung (Vergasung der Flüssigkeit) auftritt, die eine Unterbrechung des Stromes herbeiführt.

A. Behr[1]) bringt in einem mit Isolirmaterial ausgekleideten Kasten Nadelapparate an, die aus einem festen und einem beweglichen Theil bestehen. Die festen Theile sind mit dem negativen Pol einer Inductionsmaschine, die beweglichen, die ihnen durch Stellschrauben genähert werden können, mit dem positiven verbunden.

Durch eine Influenzmaschine, die schon Gianetti und Volta[2]), sowie Wright[3]) empfohlen haben, kann der Apparat von L. Bonetti und G. Segny in Betrieb gesetzt werden. Wie J. A. Montpellier[4]) mittheilt, besteht er aus einem eiförmigen Glasballon, durch dessen seitliche Tuben mit Knöpfen versehene Messingstäbe als Elektroden gehen. Der negative Elektrodenknopf ist grösser als der positive, wodurch die Ausbeute erhöht werden soll. Zwei kleine Tuben dienen zum Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch den Ballon.

Weitere Ozonapparate und Verfahren sind angegeben worden von: Shenstone und Cundall[5]), Poulsen[6]), Warren[7]), Isenthal[8]), Jennings[9]) (Queggengras-Elektrode), Ehlis[10]), Ouidin[11]).

Durch alle Methoden wird kein reines Ozon, sondern ein ozonhaltiges Gas erzeugt, in dem 5% des Sauerstoffs ozonisirt sind. Mit dem Ozonrohrgitter von

[1]) D. P. 39377 vom 7. 8. 1886. — [2]) Gazz. chim. it. (1874) 4, 471; (1875) 5, 439. — [3]) Chem. N. (1872) 26, 113. — [4]) Electricien (1894) 153. — [5]) Lum. él. (1887) 25, 236. — [6]) A. P. 513825. — [7]) Chem. N. (1894) 70, 41. — [8]) El. Echo (1890) 253. — [9]) Rigaut in Lum. él. (1892) 45, 7. — [10]) El. Rev. (1892) 31, 720. — [11]) A. P. 499572; E. P. 16306/1891.

Siemens & Halske werden nach O. Frölich[1]) durch 1 P.-Stde. etwa 20 g Ozon hergestellt. Der Arbeitsaufwand dafür stellt sich in Berlin auf höchstens 20 Pf. Die Oxydationskraft dieser Ozonmenge ist so gross, wie die von $^1/_2$ kg der käuflichen $3^0/_0$igen Wasserstoffsuperoxydlösung. E. Andreoli (a. a. O.) will sogar 1 kg Ozon für 3 M. herstellen, wenn die P.-Stde. 8—9 Pf. kostet.

Technisch wird das Ozon in gesicherten Verfahren bisher für Bleichzwecke, für die Herstellung von Stärkederivaten und zum Altern der Hölzer für Resonanzböden angewendet.[2])

Die Bleiche mit künstlich hergestelltem Ozon hat vor der Naturbleiche den Vortheil, dass sie schneller verläuft und zu jeder Jahreszeit ausgeführt werden kann, vor der Chlorbleiche den, dass sie die Gewebe weniger angreift und keine schädlichen Abwässer liefert.

E. Hermite[3]) elektrolysirt Lösungen von Alkalisulfaten oder -Hydraten oder Aetzbaryt, in welche die zu bleichenden Gespinnste oder Gewebe getaucht sind, unter häufiger Unterbrechung des Stromes. Als Anode wird Platin oder Kohle, als Kathode Quecksilber oder ein Amalgam verwendet. Die Wirkung des Ozons soll (?) durch die des nascirenden Wasserstoffs unterstützt werden, der sich beim Unterbrechen des Stromes durch die Einwirkung des entstandenen Alkaliamalgams auf das Wasser bildet. Man kann auch das Gasgemenge auffangen und in geschlossenen Behältern unter gewöhnlichem oder höherem Drucke auf die Gewebe wirken lassen. Während das Bleichen von 6000 kg Papierstoff mit Chlor oder Chlor-

1) Elektrot. Zeitschr. (1895) 16, 67; vgl. a. El. Rev. — 2) Zeitschr. Elektroch. (1891) 1, 286. — 3) D. P. 39390 vom 27. 8. 1886; E. P. 3956 1886.

kalk 160 oder 144 M. kostet, stellt es sich[1]) nach dem Hermite'schen elektrochemischen Verfahren auf 80 M., nach dem Ozon-Verfahren auf 48 M. 50kg leinenes Garn werden nach O. Frölich (a. a. O.) mit 20g nach Siemens & Halske hergestellten Ozons in demselben Maasse gebleicht wie durch 3tägige Rasenbleiche bei gutem Wetter. Seit etwa 4 Jahren ist auf der Greiffenberger Bleich- und Appreturanstalt in Schlesien eine von Siemens & Halske eingerichtete Ozonbleiche erfolgreich im Betriebe. Das Bleichen wird mit künstlichen Ozonnebeln und schwachen Chlorbleichsalzlösungen vorgenommen. Nach Siemens & Halske und O. Keferstein sen. und jun.[2]), wird die Wirkung noch dadurch erhöht, dass man die zu bleichenden Waaren vorher mit schwachen Lösungen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinöl-Emulsionen, Terpentinöl, Ammoniakharzseifen oder ammoniakalischem Indigo tränkt oder Garne mit den Ozonnebeln behandelt, die bei Berührung des Ozons mit den Dämpfen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinöl-Emulsionen oder Terpentinöl entstehen. Es scheinen bei dieser combinirten Ozonbleiche grössere Mengen Salze, wie Ammoniumnitrit und -Nitrat, sowie Oxydationsproducte von Terpentinöl zu entstehen, von denen eine günstige Beeinflussung des Bleicheffects vermuthet wird. Aehnlich schlugen schon 1884 Dépierre und Georgewicz[3]) vor, die Gewebe 2 Stdn. mit einer Emulsion von Terpentinöl mit Natronlauge zu behandeln. Sie ziehen sie nach dem Spülen und Waschen

---

[1]) Rev. ind.; Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 46. — [2]) D. P. 77117 vom 12. 8. 1892. — [3]) Ind.-Ges. Mülhausen vom 9. 10. 1895; Chem.-Ztg. (1895) 19, 2005.

durch ozonisirtes Terpentinöl und setzen sie zuletzt der Einwirkung ozonisirter Luft aus. Nach einem weiteren Patente von Siemens & Halske und O. Kefer-stein sen. und jun.[1]) wird das Fasermaterial beim Ozonisiren angesäuert, am besten mit etwa 75kg 25%iger Salzsäure auf 10 Ctr. Waare.

Bei Papiermasse spart man nach Villon[2]) mindestens den vierten Theil des Chlorkalkes, wenn man ozonisirte Luft zu Hilfe nimmt. Die Kosten verringern sich um 15%.

Auch beim Bleichen und Geruchlosmachen von Stärke unterstützen Siemens & Halske[3]) die Wirkung des Ozons vortheilhaft durch die des Chlors. Für 40kg Kartoffelstärke genügen 20g Ozon. Dieselbe Menge ist hinreichend, um durch weitere Ozonisirung und Verarbeitung daraus 30 kg geruch- und geschmacklosen Stärkegummis zu erzeugen, der als Ersatz des Gummi arabicum dienen kann. C. Pieper[4]) will Dextrine und Leiogomme, die hell, geruchlos und von nicht widerlichem Geschmacke sind, dadurch erhalten, dass er über die mit Salzsäure versetzte oder auch nur lufttrockene Stärke während des Röstens einen trockenen oder feuchten Ozon- oder Ozonluftstrom leitet.

Auch zum Bleichen von Oelen, Harzen, Wachs Elfenbein und vergilbten Drucken ist Ozon angewendet worden. In der Firnissfabrikation sind mit ihm nach Engelmann[5]) bisher keine nennenswerthen technischen Erfolge erzielt worden. Dagegen macht K. Elbs[6])

---

[1]) D. P. 78839. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 640. — [3]) D. P. 70012 vom 4. 10. 1892; E. P. 2597 vom 6. 2. 1893. — [4]) D. P. 79326. — [5]) Wochenschr. niederöst. Gewerbever. 1896. — [6]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 1639.

darauf aufmerksam, dass in Bethual Green, London, eine grosse Anlage mit Wechselströmen von 10.000 V. ozonisirten Sauerstoff zum Bleichen von Leinöl und Firnissen herstellt.

In der Zuckerfabrikation kann der Ozon nach M. Krüger[1]) die zur Entfärbung angewandte Knochenkohle fast ganz ersetzen. Fahrig[2]) will blonden Zucker einmal bei hoher und dann bei niederer Spannung bleichen. Bender[3]) erzeugt in einem hermetisch verschlossenen Centrifugalapparat, in dem sich der durch Wasserdampf befeuchtete Rohzucker befindet, zwischen zwei Poldrähten Ozon und will dadurch den Zucker raffiniren. Auch die Melasse wird durch Ozon hell und krystallisirt weiter, indem nach Schneller u. Wisse[4]) der Zucker von den vorhandenen Salzen freigemacht wird.[5])

Zum Entfuseln von Alkohol, wozu Ozon u. a. von Broyer und Petit[6]) vorgeschlagen, wird der ozonisirte Sauerstoff durch damit gefüllte Fässer geleitet. Auf 1 hl Alkohol werden 15—16 l Ozonsauerstoff verbraucht. Die Einwirkung darf nicht zu lange dauern, da sonst ein Theil des Alkohols in Aldehyd und Essigsäure übergeht. Spirtuosen und Wein dürften durch eine Ozonbehandlung kaum viel gewinnen. Die Benutzung des Ozons zur Conservirung von Nahrungsmitteln[7]) ist ein Vorschlag geblieben.

Die Verwendung des Ozons zur Wasserreinigung ist weiter unten in jenem Capitel behandelt worden.

---

[1]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 46. — [2]) E. P. 3556/1886. — [3]) Bull. intern. de l'él. 1889, 278. — [4]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 580. — [5]) Ebenda (1891) 12, 340; vgl. Wiedemann, Compt. rend. (1872) 74, 1264. — [6]) Bull. intern. de l'él. (1887) 180; El. Anz. (1887) 312. — [7]) Boillot, Compt. rend. (1875) 81. 1258.

Sein Gebrauch in der Therapie und Hygiene interessirt uns hier nicht.

Resonanzhölzer werden nach C. René[1]) durch Behandlung mit ozonisirtem Sauerstoff widerstandsfähig gegen wechselnde Temperatureinflüsse. Die daraus hergestellten Instrumente sollen sich durch besonders schönen und gesangreichen Ton und grosse Stimmhaltigkeit auszeichnen.[2])

Das Rösten des Hanfes will Linot[3]) durch das Ozon des zersetzten Wassers beschleunigen. Der auf 30° erwärmte Inhalt der Bütte wird zum positiven Pol gemacht. Die negative Kupferplatte überzieht sich nach einigen Stunden mit einer gelben Schmiere.

Bei dem Manganat-Verfahren der Sauerstoffdarstellung nach Tessié du Mothay will Brin[4]) die zur Regeneration gebrauchte Luft ozonisiren.

Ozonhaltige Aldehyde empfiehlt E. Ludwig[5]) zum Nachweise der kleinsten Mengen Jod neben Chlor und Brom.

Haltbare Ozonlösungen erhält Spranger[6]) unter Verwendung von alkoholischen Lösungen gewisser Oele, z. B. einer Lösung von 0·5% Citronenöl in 60%igem Alkohol.

[1]) D. P. 49798 vom 14. 2. 1881. — [2]) Ueber die Einwirkung des Ozons auf die verschiedensten Körper, vgl. T., 117. — [3]) Lum él. (1891) 40, 79. — [4]) El. Rev. (1892) 30, 501. — [5]) Ber. (1896) 29, 1454. — [6]) E. P. 19924/1896.

7. Schwefel.

Schwefel entsteht nach A. Buff und A. W. Hofmann[1]) durch elektrisches Erhitzen von Schwefelwasserstoff. Dieses kann bewirkt werden durch den Funken eines kräftigen Ruhmkorff-Apparates, durch den Flammenbogen oder eine elektrisch zum Glühen gebrachte Platin- oder Eisenspirale. Auch aus Lösungen von Schwefelwasserstoff scheidet der Strom leicht Schwefel ab. Im elektrischen Ofen lassen sich nach A. Mourlot[2]) einige Metallsulfide zerlegen, während andere beständig sind, aber wie die ersteren, vor ihrer Zersetzung krystallisirt erhalten werden. Vollständig zu entschwefeln sind die Sulfide von Antimon, Blei, Wismuth und (schwieriger) von Kupfer. Dagegen halten die des Zinns, Silbers, Zinks, Cadmiums, Aluminiums, Kobalts und Nickels hartnäckig Schwefel zurück, letztere unter vorheriger Bildung der relativ beständigen Verbindungen CoS und Ni_2S. J. Garnier[3]) beobachtete bei einstündigem Durchgange eines Stromes von 23 A. und 10 V. durch geschmolzenes rohes canadisches Nickelerz, dass die Spannung allmählich fiel, 50 %

[1]) Ann. (1860) 113, 129; vgl. a. Mulder u. Embden, Zeitschr. Chem. N. F. (1871) 14, 312. — [2]) Acad. des Scienc. 6. 7. 1896 u. 5. 4. 1897; Chem.-Ztg. (1896) 20, 579 u. (1897) 21, 309; Compt. rend. (1896) 123, 54. — [3]) L'Électricien (1895) 107; El. Zeitschr. (1896) 2, 41.

Schwefel abgeschieden wurden und mit dem Kupfer hauptsächlich in die Nähe der Anode gingen. Das Eisen schien sich an der Kathode anzusammeln. Das Nickel vermehrt sich regelmässig sowohl an der Anode wie an der Kathode. Das Kupfer vermindert sich in sehr regelmässigem Verhältnisse von der Anode zur Kathode. Hieraus kann man schliessen: Der mit geschmolzenen bei Luftabschluss vom elektrischen Strome durchflossenen Metallen verbundene Schwefel wird, wenn die Elektroden von Kohle sind, wenigstens an der Anode allmählich frei; er bildet zweifellos Schwefelkohlenstoff. In einem Gemische geschmolzener, bei Luftabschluss vom Strome durchflossener Schwefelmetalle bleibt die Leitfähigkeit jederzeit constant und vermehrt sich nur im Verhältnisse des Freiwerdens des Schwefels; die zurückbleibenden Metalle und der Schwefel gruppiren sich unter sich in der Weise, dass jeder senkrecht im Sinne des Stromes geführte Schnitt die nämliche elektrische Leitfähigkeit hat. So behält das Kupfer, ein besserer Leiter als Eisen oder Nickel, die grösste Menge Schwefel, so dass seine Leitfähigkeit obigem Gesetze entspricht.

H. Eames[1]) will durch Erhitzen von Schwefelerzen in einem geschlossenen Ofen von aussen und durch den Strom geschmolzenen Schwefel gewinnen.

Schwefeldioxyd wird durch den Inductionsfunken zerlegt nach der Gleichung $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$. Die Zersetzung ist nach Deville[2]) nur dann vollständig, wenn das entstehende Trioxyd im Endiometer durch

[1]) A. P. 502431; E. P. 14837/1888; vgl. a. Eng. a. Min. J. (1895) 60, 271. — [2]) Compt. rend. (1865) 60, 317.

concentrirte Schwefelsäure absorbirt wird, weil sonst seine Dampfspannung die Zerlegung nur bis zu einem bestimmten Punkte gehen lässt. Elektrisch weissglühend gemachter Kohlenstoff zerlegt nach Lepzius[1]) das Schwefeldioxyd unter Entwickelung von Kohlenoxyd.

Schwefeltrioxyd wird als Nichtleiter nach Magnus[2]) durch den Strom nicht zersetzt.

Wässerige schweflige Säure (Gueroult[3]), concentrirte Schwefelsäure (Henry[4]) und verdünnte beim Erwärmen (Warburg[5]) werden durch den an der Platinkathode entwickelten Wasserstoff secundär unter Abscheidung von Schwefel reducirt. Natriumthiosulfat[6]) giebt an der Anode Schwefel neben schwefliger Säure und Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Erdalkalisulfaten oder -Sulfiden mit Kohle durch den elektrischen Lichtbogen im Kohlensäurestrome erhält E. Jacobsen[7]) neben Carbiden Schwefel.

Der an Schwefelwasserstofflösung an der Anode primär abgeschiedene (»elektronegative«) Schwefel ist nach Berthelot[8]) in Schwefelkohlenstoff löslich, der aus schwefliger und Schwefelsäure secundär an der Kathode entstandene (»elektropositive«) unlöslich.

Durch Elektrolyse eines Gemenges von 1 Theile Bariumsulfat und 6 Theilen Kaliumnitrat[9]) oder einer geschmolzenen Mischung von Silbersulfid und -Chlorid[10])

---

[1]) Ber. (1890) 23, 1637. — [2]) Pogg. Ann. (1858) 104, 553. — [3]) Compt. rend. (1877) 85, 225. — [4]) Nichols. J. (1800) 4, 223; Gilb. Ann. (1800) 6, 370; vgl. a. Cruickshank, Nichols. J. 4, 254; Gilb. Ann. (1801) 7, 106; Simon, Gilb. Ann. (1801) 8, 35; Hisinger u. Berzelius, Gilb. Ann. (1807) 27, 301. — [5]) Pogg Ann. (1868) 135, 114. — [6]) Gmelin's Chem. 1, 181. — [7]) D. P. 89959 vom 22. 2. 1895. — [8]) Compt. rend. (1857) 44, 318, 378. — [9]) Elektrotechniker (1892) 11, 351. — [10]) Elektroch. Zeitschr. (1897) 4, 1.

will Th. Gross den Schwefel zerlegt und ein neues Element »Bythium« erhalten haben (?).

Zur genauen und schnellen (einschliesslich volumetrischer Bestimmung 40 Min.) Bestimmung des Schwefels in natürlichen Sulfiden schmilzt E. F. Smith[1]) 20 g Aetzkali in einem Nickeltiegel, legt 0·1—0·2 g Sulfid darauf, taucht einen dicken Platindraht als Anode in den bedeckten Tiegel und elektrolysirt mit der Stromstärke 1—1·5 A. in der Minute (mit welcher Dichte?) zehn bis zwanzig Minuten lang. Der Schwefel ist dann zu Schwefelsäure oxydirt. Beim Auflösen der Schmelze in Wasser bleiben die Metalle als solche oder als Oxyde zurück. Bei manchen Elektrolysen, wie z. B. der des Zinnobers, Bleiglanzes, Molybdänglanzes und Jamesonits, setzen sich die Metalle an den Tiegelwandungen fest und schliessen unzersetztes Sulfid ein. In diesen Fällen muss deshalb der Strom mehrmals gewendet werden. Der Kupferglanz wird selbst durch sehr hohe Stromdichten nur etwa zur Hälfte oxydirt, ebenso der Pyrit. Bei letzterem erhält man genaue Resultate, wenn 0·1060 g Schwefelkies im Gemische mit der gleichen Menge Kupferoxyd und 28 g Kaliumhydroxyd zwanzig Minuten lang mit 4 A. behandelt werden, wobei nach zehn Minuten Wendung des Stromes stattfindet.

Lobry de Bruyn[2]) löst zur Bestimmung des Schwefels im Kupfer 25 g der Probe in Salpetersäure und scheidet 20 g Kupfer elektrolytisch ab. Er dampft dann ein, verjagt die Säure und vollendet die Abschei-

[1]) J. Frankl. Inst. April 1889; Ber. (1889) 22, 1019; (1890) 23, 2276; Amer. Chem. J. (1891) 13, 414. — [2]) El. Rev. (1892) 31, 131; Elektrot. Zeitschr. (1892) 13, 452.

dung des Kupfers. Die Flüssigkeit enthält dann allen Schwefel als Schwefelsäure.

a) Schwefelwasserstoff und Sulfide.

Schwefelwasserstoff entsteht nach Becquerel[1]) an der Kathode bei Elektrolyse von angesäuertem Wasser, in dem Schwefelpulver aufgeschwemmt ist, nach Magnus[2]), wenn die Platindrahtkathode um ein Stück Schwefel gewickelt wird, und nach Becquerel[1]), wenn das Wasser Schwefelkohlenstoff erhält. Auch bei der Elektrolyse concentrirter Schwefelsäure bildet sich nach Henry u. A.[3]) an der Platinkathode neben Schwefel wenig Schwefelwasserstoff.

Die Bildung von Sulfiden und ihre Umwandlung in krystallische, denen der natürlichen ähnliche Formen hat Becquerel[4]) und nach ihm A. Mourlot (vgl. S. 105) studirt.

Meidinger[5]) hat beobachtet, dass die in verdünnten Säuren sonst unlöslichen, ziemlich gut leitenden Verbindungen des Eisens mit Schwefel, $Fe_7 S_8$ (erhalten durch Glühen von Schwefelkies oder Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen), sowie krystallisirter Schwefelkies, nierenförmiger Wasserkies, Strahlkies, als negative Elektroden in verdünnter Schwefelsäure (auch schon bei Verbindung mit einem Stück Zink in ihr) unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst werden. Dagegen leitet

[1]) Compt. rend. (1863) 56, 237. — [2]) Pogg. Ann. (1829) 17, 521. — [3]) Nichols J. (1800) 4, 223; vgl. a. vorher S. 107. — [4]) Mém. de l'Acad. (1830) 9, 575; (1831) 10, 239 u. 271; Ann. Chim. Phys. (1855) 48, 131; (1856) 46, 26; Compt. rend. (1863) 56, 237. — [5]) Dingl. (1858) 148, 360; W. II, 556.

derber Schwefelkies und krystallisirter Strahlkies nicht; sie werden auch nicht gelöst. Die in Schwefelammonium unlöslichen, aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle, ebenso die natürlichen Schwefelkupferverbindungen und Bleiglanz werden bei Combination mit Zink zu einem Element in verdünnten Säuren oder als negative Elektroden durch den elektrolytischen Wasserstoff vollständig zu Metall reducirt.

b) Thioschwefelsäure.

Bei der Elektrolyse von Natriumthiosulfatlösung entsteht an der Anode Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel.[1])

c) Hydroschweflige Säure.

Hydroschweflige Säure bildet sich nach Gueroult[2]) secundär neben Schwefel an der Kathode bei Elektrolyse von wässeriger schwefliger Säure zwischen Platinelektroden.

Hydrosulfite entstehen secundär an der Kathode nach Schützenberger[3]) bei der Elektrolyse von Natriumbisulfit, nach G. Halphen[4]) bei der von Alkalisulfiten in ammoniakalischer Lösung. Bei der Alkalibisulfit-Elektrolyse wendet Villon[5]) Elektroden aus Kohle oder vergoldetem Kupfer an. Der Kathodenraum ist kleiner als der Anodenraum und mit verdünnter Schwefel-

---

1) Gmelin, Chem. 1, 181. — 2) Compt. rend. (1877) 85, 225. — Compt. rend. (1869) 69, 196. — 4) J. Pharm. Chim. (1894) [5] 29, 371. — 5) Lum. él. (1890) 38, 231.

säure gefüllt. Wenn auf 100 Bisulfit 4 Wasserstoff entwickelt sind, kann das Bad unmittelbar zum Bleichen dienen. Diese elektrolytische Reduction soll billiger als die durch Zinkspäne sein.

d) Schwefelsesquioxyd.

Wird eine Schwefelsäure, die auf 1 Aeq. 3 Aeq. Schwefeltrioxyd enthält, elektrolysirt, so bilden sich nach K. Weber[1]) an der Kathode blaue Streifen, wahrscheinlich von Schwefelsesquioxyd.

e) Schwefeldioxyd

Bei dem unter d) angeführten Versuche bildet sich auch Schwefeldioxyd, dessen Menge beim Erwärmen wächst. Bei stärkerer Concentration der rauchenden Schwefelsäure entsteht es nach Geuther[2]) nicht. Natriumthiosulfatlösung giebt an der Anode neben Schwefel und Schwefelsäure schweflige Säure. Elektrische Funken, die durch ein Gemenge von Schwefeldampf und Kohlendioxyd, Stickoxydul oder Stickoxyd schlagen, geben ebenfalls Schwefeldioxyd.[3])

Als Nebenproduct neben Carbiden will E. Jacobsen[4]) schweflige Säure bei der Erhitzung von Erdalkalisulfaten oder -sulfiden mit Kohle im eletrischen Lichtbogen unter Ueberleiten von Luft erhalten.

---

[1]) Pogg. Ann. (1875) 156, 533; vgl. a. Aimé, J. prakt. Chem. 6, 79; Davy, Nichols. J. (1802) 135; Gilb. Ann. 12, 356; Geuther, Ann. (1859) 109, 129. — [2]) Ann. (1859) 109, 129. — [3]) A. 293. — [4]) D. P. 89959 vom 22. 2. 1895.

f) Schwefelsäure.

Schwefelsäure entsteht nach Becquerel[1]) an der Anode, wenn man angesäuertes Wasser, in dem Schwefel suspendirt ist, elektrolysirt, ferner in Natriumthiosulfat-, Kaliumsulfit- und Kaliumtrithionat-Lösungen.[2])

Bei der Elektrolyse wässeriger schwefliger Säure scheidet sich, wie wir oben (S. 107) gesehen haben, Schwefel ab. Dieser kann ausgeschmolzen werden. Besser verhindert man nach L. Wacker[3]) seine Bildung durch Zusatz eines Sauerstoffträgers (wie Halogen, Halogensäure oder deren Salz, Sulfat, Sauerstoffverbindung des Chlors oder Stickstoffes) zum Bade. Als Nebenproducte entstehen dann Natriumpersulfat, Chlor oder Chlorwasserstoffsäure. Zur Entfernung der beiden letzteren erhitzt man die Säure und presst einen Strom trockener Luft hindurch.

Darling[4]) will die für den gewöhnlichen Betrieb erforderlichen Stickoxyde durch Elektrolyse geschmolzener Nitrate innerhalb der Röstgascanäle gewinnen.

Es ist vorgeschlagen worden, die 60grädige Schwefelsäure zu 66grädiger durch elektrische Erhitzung zu concentriren. A. H. Bucherer[5]) leitet zu dem Zwecke durch 60grädige Säure in Glasgefässen, die von Wärmeschutzhüllen umgeben sind, mittelst Spiralen aus 77 cm langem und 0·5 cm starkem Platindraht Gleich- oder Wechselströme von 364 A. und 5 V., die, ehe die Tem-

---

[1]) Compt. rend. (1863) 56, 237. — [2]) Gmelin 1, 181. — [3]) E. P. 3183 vom 13. 2. 1895. — [4]) A. P. 541579 vom 25. 6. 1895. — [5]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 1597.

peratur auf 330° gestiegen ist, vortheilhaft stärker zu nehmen sind. Er will zur Concentration von 100 kg Säure 50 P.-Stunden gebrauchen und mit 2 M. Kosten auskommen. Dagegen haben Versuche in kleinerem Maassstabe, die C. Haeussermann und Fr. Niethammer[1]) anstellten, ergeben, dass zur Concentration von 1 kg 60grädiger Schwefelsäure nicht 368, sondern 1490 W.-Stunden erforderlich sind, die technische Concentration der Schwefelsäure durch Elektricität also, wenigstens vorläufig, aussichtslos ist. Gleichströme sind nicht verwendbar.

Peuchen und Clarke[2]) lassen die verdünnte Schwefelsäure, um sie zu concentriren, continuirlich durch eine geneigte Rinne fliessen. Diese dient zugleich als eine Elektrode. In ihr liegt isolirt, aber in Berührung mit der Flüssigkeit, die zweite. In dem Apparate, der auch zur Concentration anderer Flüssigkeiten dienen kann, findet gleichzeitig Erhitzung und Elektrolyse statt. Da alle Theilchen der Flüssigkeit nach einander eine Zeit lang mit den Elektroden in Berührung kommen, so ist die Elektrolyse eine äusserst gleichmässige. Da ferner die sich hierbei an den Elektroden ausscheidenden Gasbläschen theils durch die Reibung des Elektrolyten, theils durch die geneigte Lage der Elektrodenflächen leicht abgelöst werden und emporsteigen, so ist der innere Widerstand der Vorrichtung an allen Stellen ein sehr geringer und vor Allem gleichmässiger und constanter. Diese Wirkung wird noch durch den Umstand erhöht, dass die Rinnenelektrode ihre Längsausdehnung in der Richtung des Flüssigkeitsstromes besitzt. Die

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 1907. — [2]) D. P. 83526 vom 20. 12. 1893.

ausgeschiedenen Gasbläschen gelangen daher nach Passiren der sehr geringen Höhe der Rinne sofort in die freie Luft.

Zur Ueberführung 66grädiger Schwefelsäure in rauchende elektrolysirt G. Léon[1]) mit $D_{qcm.}$ 0·1 A., um Erhitzung zu vermeiden. Hierbei entsteht Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid; die ersten beiden Gase entweichen, letzteres dagegen condensirt sich zum Theile im Zersetzungsgefässe selbst, zum Theile in den vorgelegten Condensationsbehältern. Als Elektroden werden Platin und Kohle verwendet, die in einer Entfernung von 2—3 mm durch Asbestpuffer gehalten werden. Die Ausbeute soll der theoretischen sehr nahe stehen. Bisweilen bildet sich auf der Kathode ein Schwefelniederschlag, welchem Uebelstande aber durch Umkehren des Stromes leicht abgeholfen werden kann.

Nach einem anderen Verfahren desselben Erfinders[2]) ist es erforderlich, dass man sehr breite Platinelektroden verwendet, sie direct kühlt, einander sehr nähert und ihnen eine gewisse Höhe giebt. Das Wesentliche des Apparates besteht in einer in das Schwefelsäurebad eingehängten innerlich gekühlten negativen Elektrode mit innenliegendem von kaltem Wasser durchströmten Messingkasten und einer die Kathode rinnenartig umgebenden offenen positiven Elektrode mit Durchgangsöffnungen. Die Elektroden sind in den äusserlich gekühlten Behälter eingehängt.

Die bei der Elektrolyse einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure entstehenden Producte (Ozon, fein vertheilten Schwefel und Schwefelwasserstoff) will

[1]) F. P. 206088 vom 3. 6. 1890. — [2]) D. P. 57118 vom 10. 6. 1890.

P. Askenasy[1]) benutzen, um grössere Mengen zu reinigen. Das Ozon soll organische Substanzen verbrennen und Salzsäure zersetzen, während Salpetersäure und andere Stickstoffoxyde durch Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt werden und letzterer auch Metalle fällt. Man arbeitet bei nicht zu hoher Temperatur mit Bleielektroden, ohne Diaphragma, mit $D_{qm.} = 1—2$ A. und einer Klemmenspannung von 6 V. Die Säure wird, nachdem der Strom einige Zeit eingewirkt hat, in Bewegung versetzt.

g) Schwefelheptoxyd und Ueberschwefelsäure.

Schwefelheptoxyd entsteht nach Berthelot[2]) durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen hoher Spannung auf ein Gemenge gleicher Raumtheile von völlig trockenem Schwefeldioxyd und Sauerstoff oder auf ein Gemisch von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff. Durch Hugh Marshall[3]) wurde bewiesen, dass die schon von Berthelot angenommene Formel $S_2\,O_7$ die richtige, die von Traube[4]) der Verbindung beigelegte SO_4 aber falsch sei.

Dieses SO_4, Schwefelholoxyd oder Sulfurylhyperoxyd, wollte Traube von der 40%igen Schwefelsäure, in der es gebildet war, dadurch trennen, dass er mit dem zwei- bis vierfachen Raumtheil Wasser verdünnte und durch Zusatz von frisch bereitetem tertiären Bariumphosphat das Schwefelholoxyd in phosphorsaure Lösung brachte.

[1]) D. P. 86977 vom 16. 7. 1895. — [2]) Compt. rend. (1878) 86, 20 u. 71. — [3]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 771. — [4]) Ber. (1891) 24, 1764; vgl. a. (1889) 22, 1518 u. 1528; (1892) 25, 95.

Ueberschwefelsäure, $H_2 S_2 O_8$, ist in freiem Zustande nicht, sondern nur in Form ihrer Salze bekannt. Diese werden bei den betreffenden Metallen abgehandelt werden. Eine Lösung in Schwefelsäure entsteht bei der Elektrolyse der letzteren mit hoher Stromdichte an der Anode.[1]) Ist die Säure verdünnt, so entsteht nach Berthelot[2]) hauptsächlich Ueberschwefelsäure. Je concentrirter sie wird, oder je höher die Temperatur steigt, desto mehr Wasserstoffsuperoxyd mischt sich ihm bei. Zwischen den Concentrationen $H_2 S O_4 + 3$ aq und $H_2 S O_4 +$ aq entsteht ein Gemenge von etwa 1 Mol. $S_2 O_7$ und 2 Mol. $H_2 O_2$. Nach Kurilow[3]) entsteht Ueberschwefelsäure nur bei Elektrolyse einer mehr als 10%igen Schwefelsäure, während sich Wasserstoffsuperoxyd schon in 1%iger bildet. Richarz[4]) hat bei Elektrolyse einer weniger als 60%igen Schwefelsäure nur Ueberschwefelsäure erhalten, wenn als Anode ein 0·1 mm starker und 25 mm langer Platindraht genommen und das Gefäss mit Eis gekühlt wurde. Bei der Elektrolyse verändert sich die Anode, so dass allmählich in derselben Zeit immer weniger Ueberschwefelsäure gebildet wird. Durch Ausglühen lässt sich dieser Missstand beseitigen.

K. Elbs und O. Schönherr[5]) haben die Beobachtung Berthelot's bestätigen können, dass bei Verwendung einer Schwefelsäure von 1·35—1·5, besonders

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. (1878) 86, 74; Ann. Chim. Phys. (1878) [5] 14, 354. — Schöne, Ann. (1879) 197, 167. — C. Hoffmann, Pogg. Ann. (1867) 132, 607. — Kurilow, J. russ. phys.-chem. Ges. (1891) [2] 23, 235; Wied. Beibl. 15, 658. — Vgl. a. Brodie, J. Chem. Soc. (1850) 2, 293; Rundspaden, Ann. (1870) 157, 306. — [2]) Compt. rend. (1880) 90, 269; (1892) 114, 875; vgl. a. Compt. rend. (1891) 112, 1481. — [3]) J. Chem. Soc. Abstr. II, (1893) 108. — [4]) Wied. Ann. (1885) 24, 183; (1887) 31, 912; Ber. (1888) 21, 1669, 1675 u. 1682. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 1, 417, 468; (1896) 2, 162, 245.

1·45 specifischem Gewicht die Bildung der Ueberschwefelsäure ein Maximum erreicht, sie darüber hinaus wieder abnimmt und unter 1·2 specifischem Gewicht nur wenig entsteht. Die Anoden bestanden aus Platin, die Kathoden aus Blei. Die Temperatur wurde zwischen 5 und 6° gehalten. $D_{A, qdm} = 100$ A., Badspannung 5 V. Bei Säuren mit specifischem Gewicht zwischen 1·2 und 1·5 war die Bildung von Ueberschwefelsäure während der ersten Stunde um so reichlicher, je concentrirtere Schwefelsäure elektrolysirt wurde, weil bei mässiger Verdünnung der Zerfall der Schwefelsäure in die Jonen (H) (HSO_4) den in die Jonen (H) (H) (SO_4) bedeutend überwiegt. Damit die (HSO_4)-Jonen sich bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung ohne Dazwischenkunft von Wassermolekülen treffen können, muss die Stromdichte gross sein. Bei 1·5 specifischem Gewicht ist schon wieder eine geringe Abnahme in der Ausbeute an Ueberschwefelsäure zu bemerken, da die concentrirtere Schwefelsäure schlechter leitet als die verdünntere, und also die Ueberschwefelsäure schon von Anfang an einen merklichen Theil der Stromleitung übernimmt. Ausserdem kann die Ueberschwefelsäure sich in der zähflüssigeren Schwefelsäure nicht mehr so gut verbreiten, leidet also mehr durch die locale Erwärmung der Anode. Wegen der Theilnahme der Ueberschwefelsäure an der Stromleitung werden auch die Ausbeuten in den folgenden Stunden schlechter, als in der ersten. Steigerung der Temperatur verringert ebenfalls die Ausbeuten. Schon bei 60° zerfällt die Ueberschwefelsäure ebenso schnell, wie sie entsteht. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Ueberschwefelsäure kann man folgendermaassen gewinnen. In eine Thonzelle wurde als Kathode

ein grösseres, cylindrisch gebogenes Platinblech gesenkt. Ein Platindraht von etwa 2·5 qcm Oberfläche umschloss die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig. Die Zelle wurde nahezu bis zum Rande mit 110 ccm Schwefelsäure von 400 g H_2SO_4 im l, der Raum zwischen ihr und einem sie eng umgebenden 14×7 cm grossen Standcylinder mit 70 ccm Schwefelsäure von 500 g H_2SO_4 im l gefüllt. Die Anode war frisch ausgeglüht. Nachdem der ganze Apparat bis über den Deckel in Eis verpackt worden war, wurde mit 3—2 A. elektrolysirt. Die aus dem Sauerstoffdeficit berechnete Ausbeute fiel von 70% zu Beginn des Versuchs auf 3% nach 13stündiger Elektrolyse. Nach dieser Zeit enthielt die Anodenflüssigkeit im l 510 g $H_2S_2O_8$ neben 129 g H_2SO_4, so dass die Ausbeute 29·6% betrug. Man kann auch ohne Diaphragma arbeiten, wenn man die Kathode dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel anbringt und den Sauerstoff durch ein die Anode umgebendes Rohr ableitet. Die Bildung von Ueberschwefelsäure wird in noch nicht aufgeklärter Weise günstig beeinflusst durch die Gegenwart der Sulfate des Kaliums, Ammoniums und besonders des Aluminiums, sowie von Salzsäure. Eine Schwefelsäure, die 43·9% Ausbeute an Ueberschwefelsäure lieferte, gab nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure zu 50 ccm eine solche von 69%. Ist der Anoden-Platindraht platinirt, selbst so schwach, dass nur eine Einbusse an Metallglanz, aber noch kein Platinmoor zu bemerken ist, so sinkt die Ausbeute ganz beträchtlich. Bei Säure unter 1·45 specifischem Gewicht sollte die Anode tief, bei einer erheblich über 1·45 specifischem Gewicht dagegen hoch angeordnet werden.

8. Selen.

Selen wird in sauren und alkalischen Lösungen am negativen Pole abgeschieden.[1]) Das aus einer Lösung von Selenwasserstoff primär an der Anode abgeschiedene Selen ist nach Berthelot[2]) in Schwefelkohlenstoff löslich, das secundär aus seleniger Säure an der Kathode erhaltene darin unlöslich, ähnlich wie beim Schwefel (vgl. S. 107).

Selenwasserstoff.

Wickelt man bei der Wasser-Elektrolyse den negativen Platindraht um ein Stück Selen, so entsteht nach Magnus[3]) an der Kathode Selenwasserstoff, der einen Niederschlag von Selen absetzt. Aehnliche Erscheinungen treten, wie wir bereits sahen (S. 109), auch beim Schwefel auf.

---

[1]) W. I, 489. — [2]) Compt. rend. (1857) 44, 318 u. 378. — [3]) Pogg. Ann. (1829) 17, 521.

9. Tellur.

Tellur wird aus sauren oder alkalischen Lösungen viel leichter als Selen reducirt. [1])

Tellurwasserstoff.

Besteht bei der Wasseranalyse die Kathode aus Tellur, so bildet sich nach Magnus[2]) Tellurwasserstoff, der sich in dem Wasser mit rother Farbe löst. Durch den an der Anode entstehenden Sauerstoff, das Wasserstoffsuperoxyd oder die Ueberschwefelsäure wird er oxydirt, so dass sich braune Flocken, untermischt mit metallglänzenden Blättchen von Tellur ausscheiden. Aehnlich beobachtete Poggendorff[3]), dass bei der Elektrolyse von concentrirter Kaliumhydroxydlösung oder von Ammoniak mit einer Platinkathode, die vorher in verdünnter Tellurchloridlösung mit pulverförmigem Tellur elektrolytisch bedeckt war, an der Kathode eine rosenrothe Flüssigkeit herabsinkt, die graues Tellur absetzt. Ritter[4]) und Davy[5]) hielten diese Abscheidungen fälschlich für Tellurwasserstoff.

---

[1]) W. I, 489. — [2]) Pogg. Ann. (1829) 17, 521. — [3]) Pogg. Ann. (1848) 75, 349. — [4]) Münch. Denkschr. (1808) 210. — [5]) Phil. Trans. (1810) 27; Gilb. Ann. 37, 49.

10. Stickstoff.

Stickstoff entsteht bei Zerlegung von Ammoniakgas und Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (z. B. Stickoxydul und Stickoxyd) durch elektrisches Glühen. Dieses kann nach A. Buff und A. W. Hofmann[1]) durch den Inductionsfunken, durch den Flammenbogen oder durch eine elektrisch erhitzte Eisen- oder Platinspirale hervorgerufen werden. Ammoniakgas kann auch durch dunkle elektrische Entladungen gespalten werden.

Dass wässeriges Ammoniak durch den elektrischen Strom zerlegt wird, ist schon seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt. Bei verdünnten (aber selbst $25^0/_0$igen) Lösungen entsteht ausser Stickstoff und Wasserstoff auch Nitrit, so dass die Gase nicht in dem richtigen Verhältnisse der Raumtheile 1 : 3 erhalten werden. Genau werden die Resultate, wenn nach Wislicenus[2]) 1 Vol. sehr starker Ammoniaklösung mit 10 Vol. concentrirter Natriumchloridlösung versetzt wird. Hat man verdünntere Ammoniaklösungen, so muss nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[3]) der Hofmann'sche Apparat, in dem die Elektrolyse vorgenommen wird, durch Dampf von aussen erwärmt werden. Sonst entsteht Hypochlorit, und daraus durch

---

[1]) Ann. (1860) 113, 129; vgl. Mulder u. Embden, Zeitschr. Chem. (1871) N. F. 14, 312. — [2]) Chem. N. (1886) 54, 16. — [3]) Ber. (1896) 29, 2436.

Einwirkung auf Ammoniak Chlorstickstoff. Kaliumbromid veranlasst die Bildung von Hypobromit, Kaliumjodid die von Hypojodit und Jodstickstoff. Bei Gegenwart von Kaliumfluorid treten Reactionen des Fluors mit der Elektrode auf. Anwesenheit von Kaliumhydroxyd und Kaliumsulfat veranlasst Entwicklung von Sauerstoff, der theils als solcher abgeschieden, theils zur Bildung von Stickstoff und Nitriten verbraucht wird. Ebenso bilden sich bei Elektrolyse von verdünnter $NH_4\,OH$-Lösung neben Stickstoff Nitrite.

Auch die Ammoniaksalze werden durch den elektrischen Strom unter Abspaltung von Stickstoff zerlegt. Dies hat schon Daniell[1]) für das Ammoniumchlorid gezeigt. Dabei entsteht aber meist Chlorstickstoff (siehe später). W. Gibbs[2]) erhielt Stickstoff bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat in Salpetersäure von 1·4 specifischem Gewichte.

Benzol, Terpentinöl, Cellulose und viele andere organische Körper absorbiren nach Berthelot[3]) bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff, wenn gleichzeitig dunkle elektrische Entladungen durch sie hindurchgehen.

Diese Entladungen sollen nach J. J. Thomson und R. Threlfall[4]) in reinem Stickstoff die Bildung einer allotropen Modification veranlassen.

a) Nitride.

A. Rossel und L. Franck[5]) haben beobachtet, dass beim Erhitzen von Metallen mit Calciumcarbid jene

[1]) Ann. (1840) 36, 37. — [2]) Ber. (1877) 10, 1388. — [3]) Ber. (1876) 9, 962, 1031 u. 1609. — [4]) Proc. Lond. Roy. Soc. (1886) 40, 329. — [5]) Chem.-Ztg. (1896) 20, 38; (1897) 21, 263.

die Fähigkeit erhalten, den Stickstoff der Luft zu binden. Die so entstehenden Nitride, z. B. $Mg_3 N_2$ und $Al_2 N_2$, sollen als Dünger verwendet werden, wozu sie aber wohl zu theuer sein dürften. Th. L. Willson[1]) und H. Mehner[2]) bilden ebenfalls Carbide und blasen Stickstoff während der Operation durch die Schmelze oder in die abgelassene, noch flüssige Carbidmasse. So will ersterer $Mg_3 N_2$, letzterer die Nitride von Bor, Silicium, Magnesium etc. darstellen. Zehnder[3]) beobachtete bei Glimmentladungen in Stickstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium die Bildung eines dunkelrothbraunen Beschlages von Natriumnitrid in der Nähe der Anode.

b) Ammoniak.

Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich nach Perrot[4]) und Morren[5]) durch Inductionsfunken und durch dunkle elektrische Entladungen. Cruikshank[6]), Desormes[7]) u. A. beobachteten bei der Elektrolyse von Wasser das Auftreten von Ammoniak an der Kathode. Dies ist nach Davy[8]) auf die Anwesenheit von Luft im Wasser zurückzuführen.

Th. L. Wilson[9]) gewinnt Ammoniak aus Nitriden, die, wie vorhin (s. oben) beschrieben, erhalten werden, durch überhitzten Wasserdampf.

Dass sich bei der Elektrolyse von rauchender Salpetersäure sofort, bei der von verdünnter Säure nach

---

1) E. P. 21755/1895. — 2) D. P. 88999 vom 15. 6. 1895. — 3) Wied. Ann. (1894) 52, 56. — 4) Compt. rend. (1865) 61. — 5) Compt. rend. (1872) 74, 482 u. 562. — 6) Nichols. J. 4, 254. — 7) Ann. Chim. 37, 284; Gilb. Ann. 9, 28. — 8) Gilb. Ann. (1806) 28, 1 u. 161. — 9) El. Rev. (1897) 40, 894.

einiger Zeit Ammoniak bildet, hat schon Brester[1]) beobachtet. Nach R. Ihle[2]) entsteht um so mehr Ammoniak, je höher die Stromdichte und die Geschwindigkeit ist, mit der die Salpetersäure *OH*-Jonen abgeben kann. Diese Geschwindigkeit wird günstig beeinflusst durch steigende Concentration der Salpetersäure und durch die Anwesenheit von salpetriger Säure. Die quantitative Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak wird später im (Capitel f) behandelt werden.

c) Chlorstickstoff.

Kolbe[3]) hat bei Elektrolyse einer 30° warmen, ganz concentrirten, am besten noch festes Salz enthaltenden Salmiaklösung, die von organischen Substanzen und Staubtheilchen frei war, mit 4 Bunsen-Elementen von 15 cm Höhe, zwischen 2 × 1 cm grossen Platinblechen Chlorstickstoff erhalten. Eine vortheilhafte Versuchsanordnung zu seiner Herstellung, die auch gefahrlos die Explosivität zu zeigen gestattet, hat H. Hofer[4]) angegeben.

d) Stickoxyd.

Stickoxyd und andere, niedere und höhere Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen können aus den Bestandtheilen direct, eventuell bei erhöhter Temperatur, durch den elektrischen Funken erhalten werden.

---

[1]) Arch. néerland. des Sc. exact. (1866) 1, 296; Arch. de Genève (1866) N. S. 28, 60. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. (1896) 19, 572. — [3]) Ann. (1847) 64, 237. — [4]) Chem.-Ztg. (1896) 20, 478.

Bei der Elektrolyse von Nitrose, die aus starker Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1·837) hergestellt war und in 1 ccm 0·00316 g N_2O_3 enthielt, wurde nach Gurcman[1]) anfangs am positiven Pole das Gas schneller abgeschieden, als am negativen. Hier entwickelte sich anfangs vorwiegend NO. Schon nach $^1/_2$ Stunde hatte die Gasentwicklung an diesem Pole die Oberhand. Allerdings nahm die Stickoxydmenge allmählich ab, natürlich unter entsprechender Vermehrung des Wasserstoffes. Trotzdem nun schliesslich am negativen Pole nur minimale Mengen NO auftraten, enthielt die Lösung doch noch reichliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure. Gurcman erklärt dies dadurch, dass er annimmt, am positiven Pole finde eine Oxydation der Nitrosylschwefelsäure zu Salpetersäure statt, die am negativen Pole dann wieder Nitrosylschwefelsäure liefere. Ammoniak oder Hydroxylamin wurden nicht nachgewiesen. Die Elektrolyse von Nitrose, die aus schwächerer Schwefelsäure (1·65) hergestellt war und 0·00326 g N_2O_3 in 1 ccm enthielt, lieferte in Bezug auf Gasentwickelung ähnliche Resultate. Die rückständige Säure war aber frei von Nitrosylschwefelsäure, was vorauszusehen war, da Stickoxyd durch verdünnte Schwefelsäure nicht gut absorbirt wird. Auch in diesem Falle wurden weder Ammoniak noch Hydroxylamin nachgewiesen.

e) Nitrite.

Bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalinitratlösungen entstehen nach Daniell[2]) reichlich Nitrite.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. (1894) 7, 161; Jahrb. Elektroch. 1, 235. — [2]) Phil. Trans. (1837) 144.

E. Jacobsen[1]) erhält sie durch Erhitzen von Nitraten mit Metallcarbid.

f) Salpetersäure.

Salpetersäure kann bei der Elektrolyse von ammoniakhaltigem Wasser an der Anode entstehen. Dabei beobachteten sie unter anderen schon Böckmann[2]) und Pfaff[3]).

Im Endiometer kann sie aus den Elementen gebildet werden. Die bekannten Apparate gestatten aber nur eine beschränkte Menge Gas der Einwirkung des elektrischen Funkens auszusetzen. Die gebildeten Producte zerfallen durch dieselbe Einwirkung leicht wieder. Dies findet nicht statt, wenn nach von Lepel[4]) die gebildete Salpetersäure in der Endiometerröhre durch Alkali bei stärkerem Druck absorbirt wird. A. Naville, Ph. A. und Ch. E. Guye[5]) construiren deshalb die Apparate, die ausser für die Herstellung von Salpetersäure auch für die von Acetylen dienen sollen, so, dass das der Wirkung des elektrischen Funkens zu unterwerfende Gas beständig und schnell erneuert, das entstandene Product der zersetzenden Wirkung des Funkens entzogen und zur Erzielung guter Ausbeuten die ganze Gasmasse gezwungen wird, in die unmittelbare Nähe des Funkens zu gelangen. Bei einer einfachen Ausführungsform des Apparates erhält deshalb eine oder beide der in die Gasröhre schräg eingesetzten Elektroden Röhrenform.

---

[1]) D. P. 86254 vom 24. 3. 1895. — [2]) Gilb. Ann. 7, 245 u. 263. — [3]) Gilb. Ann. 7, 519. — [4]) Wied. Ann. (1892) 46, 319. — [5]) D. P. 88320 vom 16. 7. 1895.

Auch die dunkle elektrische Entladung vereinigt Sauerstoff und Stickstoff zu Salpetersäure. Die Ausbeute ist aber unbefriedigend. Bessere Resultate erhält man nach Siemens & Halske[1], wenn man dem trockenen Gemenge, das vortheilhaft vorher noch ozonisirt wird, trockenes Ammoniakgas beimischt. Bewährt hat sich das Verhältniss von 1 Vol. Luft zu $^{1}/_{100}$ bis $^{2}/_{100}$ Vol. Ammoniak. Zur Sicherheit kann ein schwacher Ueberschuss von Ammoniak verwendet werden. Alles Ammoniak wird dann in Ammoniumnitrat verwandelt.

J. D. Darling & H. Cl. Forrest[2]) wollen Salpetersäure neben Sauerstoff und Alkalimetallen durch Elektrolyse von geschmolzenen Nitraten erhalten. Als Kathode dient das Schmelzgefäss, das aus Aluminium bestehen kann. In den gut schliessenden Deckel dieses Gefässes sind die mit Glocken umhüllten Anoden aus Kohle oder Platin eingelassen. Der Vorschlag dürfte kaum praktisch verwendbar sein.

Ueber die Elektrolyse von Salpetersäure haben Schönbein[3]) und Brester[4]) gearbeitet.

Die Umwandlung der Nitrat-Salpetersäure in Ammoniak erfolgt nach C. Luckow[5]) quantitativ nur dann, wenn auf 1 Aeq. Salpetersäure mindestens 2 Aeq. Schwefelsäure in Lösung sich befinden und gleichzeitig ein Metallsalz zugegen ist, aus dem das Metall durch den Strom ausgeschieden wird. Am besten eignen sich nach G. Vortmann[6]) dazu Kupfersalze, doch sind auch Platin- und Quecksilbersalze anwendbar. Bei der

---

1) D. P. 85103 vom 3. 8. 1894. — 2) E. P. 5808/1894; D. P. 83097 vom 20. 3. 1894. — 3) Pogg. Ann. (1839) 47, 563. — 4) Vgl. S. 124. — 5) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 11. — 6) Ber. (1890) 23, 2798.

Bestimmung der Salpetersäure im Kaliumnitrat muss mindestens die Hälfte davon an krystallisirtem Kupfervitriol zugegeben werden. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit schwachem Strome (1—2 ccm Knallgas in der Minute) elektrolysirt. Nach Abscheidung des Kupfers wird die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft und durch Natronlauge das Ammoniak ausgetrieben. Nach K. Ulsch[1]) kann man auch eine Spirale aus 2 m langem und 1·35 mm starkem Kupferdraht als Kathode, Platindraht als Anode und reine Nitratlösung als Elektrolyten verwenden. $D_{qdm} = 1{\cdot}47$ A. Bei Reduction von Strontiumnitrat nach derselben Methode mit Strömen von 1—2 A. erhält man nach G. Vortmann und C. Luckow[2]) Fehler von 0·5 %. A. Becker[3]) führt diese Reduction der Salpetersäure auf die Wirkung von elektrolytisch abgeschiedenem Metallwasserstoff zurück.

g) Uebersalpetersäure.

Uebersalpetersäure N_2O_6 entsteht nach Berthelot[4]) bei Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen oder von Inductionsströmen auf ein Gemisch von Untersalpetersäure und Sauerstoff. R. Ihle[5]) hält es für wahrscheinlich, dass sie auch bei der Elektrolyse von Salpetersäure gebildet wird, wenn D_A, genügend gross ist.

[1]) I. Oest.-ungar. Zuckerind.-Ztg. (1896) 25, 443. — [2]) Chem.-Ztg. (1890) 14, 1557. — [3]) Ann. Chim. Phys. [5] 22, 732. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. (1896) 19, 572. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 546.

11. Phosphor.

Phosphor entsteht nach A. Buff und A. W. Hofmann, sowie Mulder und Embden[1]) ähnlich wie Stickstoff (vergl. S. 121) durch Einwirkung elektrischen Glühens auf Phosphorwasserstoff. Davy[2]) hat ihn bei der Elektrolyse von Orthophosphorsäure an der Kathode erhalten.

T. Parker und A. E. Robinson[3]) reduciren natürliche Phosphate mit Kohle im elektrischen Ofen in Gegenwart eines geschmolzenen nicht flüchtigen Metalls wie Eisen oder Kupfer. Nach einem unter Mitwirkung von Readman modificirten Verfahren wird das Calciumphosphat wie gewöhnlich mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung concentrirt und mit Kohle gemischt[4]) oder direct ein Gemisch aus neutralem Calciumphosphat, Quarzsand und Koks in dem mit Wechselströmen betriebenen Cowles-Ofen erhitzt.[5]) In kurzer Zeit destilliren 72—86 % sehr reiner Phosphor ab, der nur noch einer geringen Raffinirung bedarf. Die Electric Construction Corporation gewann 1893 auf diesem Wege täglich 150 kg Phosphor. Auf den Werken in

[1]) A. a. O. — [2]) Phil. Trans. (1807) 36; Gilb. Ann. 28, 169. — [3]) E. P. 10437 vom 27. 6. 1889. — [4]) Electrician (1891) 27, 192. — [5]) Vgl. a. J. C. Chorley, Chem. N. (1892) 65, 801; Hart, J. Annal. Appl. Chem. (1891) 413; Zeitschr. angew. Chem. (1891) 651; Liebmann, Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 16.

Wolverhampton[1]) sind die elektrischen Oefen rechteckige, aus feuerfestem Materiale bestehende Tröge von 1·5 m Länge, 0·5 m Breite und 0·9 m Tiefe. In jede der beiden Schmalseiten ist ein gusseisernes Rohr eingebaut, durch das die Kohlenelektroden in den Ofen hineinragen. Die Kohlen, die aus einem Bündel von neun Kohlen, jede Einzelkohle von 1·2 m Länge und 63 mm Dicke bestehen, führen die Elektricität zu der Bruchkohle, die an Stelle des bei dem gewöhnlichen Verfahren der Reduction des Metaphosphats zu Phosphor angewendeten Kohlengruses gebraucht wird. Die Kohlen können durch einen Schraubmechanismus weiter in den Ofen hineingeschoben werden. Der Ofen ist mit einem Trichter versehen, durch den die Rohmaterialien eingeschüttet werden können, ohne dass Wärme oder Phosphordämpfe entweichen. Die aus dem Ofen aufsteigenden Dämpfe werden nach kupfernen Condensatoren geleitet.

Auch Albright & Wilson stellen nach demselben Verfahren Phosphor elektrisch dar. Preeze[2]) sagt der Methode nicht viel Gutes nach.

H. Hilbert und A. Frank[3]) verbinden die Gewinnung von Phosphor mit der Herstellung von Carbid, indem sie Phosphatmaterial mit Kohle im elektrischen Ofen oder sonstwie erhitzen.

Phosphorsäure.

Reine Phosphorsäure von 1·75 specifischem Gewichte will H. N. Warren[4]) schnell gewinnen, indem er in

[1]) Industries (1892) 12, 162; Elektrot. Zeitschr. (1892) 13, 144, 586; Chem.-Ztg. Rep. (1892) 16, 232; vgl. a. E. P. 18974/1891. — [2]) Inaug. Adress. Inst. Eng., Jan. 1893. — [3]) E. P. 18785 vom 7. 10. 1895; vgl. Joudrain, Jo Pharm. Chim. 1897, 3. — [4]) Chem. N. (1895) 68, 66.

verdünnterer Phosphorsäure gefälltes Kupferphosphat löst und bei Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren zwischen Platinelektroden elektrolysirt.

Die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gehen nach Daniell und Miller[1]), sowie Hittorf[2]) bei der Elektrolyse unverändert mit Sauerstoff zusammen an die Anode.

[1]) Phil. Trans. (1814) 1, 1; Pogg. Ann. 64, 18. — [2]) Pogg. Ann. (1853) 89, 1; (1858) 103, 1; (1859) 106, 337 u. 513.

12. Arsen.

Arsen wurde zuerst von Brugnatelli[1]) auf elektrolytischem Wege erhalten.

Geschmolzenes Realgar zersetzt sich nach Tichanowitsch und Lapschin[2]) schwer, erst bei Anwendung von 260 Elementen; Arsen und Schwefel verbrennen. Aus Schwefelerzen kann durch Ausziehen mit Sulfiden, Sulfhydraten und Polysulfureten, ähnlich wie beim Antimon (s. dieses), eine für die elektrolytische Verarbeitung geeignete Lauge erhalten werden. Technisch dürften diese Verfahren nach E. F. Dürre[3]) wohl nie grosse Bedeutung erlangen, da die häufigsten Arsenerze nicht Sulfide, sondern Arsenmetalle sind, die kaum in den genannten Laugen ohne weiteres löslich sind, sondern wohl erst mit schwefelhaltigem Materiale geröstet werden müssten. Aus Kaliumarseniat-Lösung fällt secundär metallisches Arsen. Auch unlösliche Arseniate, in Wasser aufgeschwemmt, können durch den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff reducirt werden. Arsenhaltige Elektrolyte regenerirt und klärt Gruessner[4]) durch Erwärmung mit Metazinnsäure.

---

[1]) Ann. di Chimica (1803) 20, 143; Gilb. Ann. 16. 94. — [2]) Bull. de St. Petersbourg 4, 80; Chem. Centralbl. (1861) 613. — [3]) D. 65. — [4]) A. P. 489632.

Eine Auflösung von arseniger Säure und Eisenspänen in Salzsäure giebt einen tiefschwarzen galvanischen Niederschlag.[1])

Wenn arsenhaltige Metalle als Anoden in Schwefelsäure gegenüber Platinkathoden mit einem Strome von hoher elektromotorischer Kraft behandelt werden, so geht Arsen in Lösung und bleibt darin. N. N. Warren[2]) will so kleine Mengen Arsen nachweisen. In manchen Fällen, namentlich bei forensischen Analysen kann die Ueberführung des Arsens durch den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff in Arsenwasserstoff empfehlenswerth sein, da man dabei fremde Reagentien, deren Reinigung Schwierigkeiten bietet, vermeiden kann. De Claubry und Bloxam machten zuerst darauf aufmerksam. C. H. Wolff[3]) hat einen Apparat vorgeschlagen, der zur elektrolytischen Zersetzung von Arsenverbindungen, nachdem sie in arsenige Säure übergeführt sind, geeignet ist. N. von Klobukow[4]) spricht der Methode manche wesentliche Vortheile nicht ab, findet aber, dass ihr bei Gegenwart einiger Schwermetalle die genügende Empfindlichkeit fehlt, und sie sich bei Anwesenheit gewisser organischer Verbindungen überhaupt nicht gut handhaben lässt. L. van Itallie[5]) bringt über die Kathode mit Sublimatlösung (1 : 1) benetztes Filtrirpapier und kann dadurch 0·27 mg As_2O_3 in 250 ccm Speisebrei oder 1 g Arsentrioxyd in 925.000 g Lösung noch deutlich nachweisen.

---

[1]) Centralztg. Opt. Mech. (1888) 92. — [2]) Chem. N. (1896) 73, 37. — [3]) Pharm. Centralh. (1887) 27, 608; vgl. a. Electrician (1893) 31, 305. — [4]) Münch. chem. Ges. 21. 2. 1890; Chem.-Ztg. (1890) 14, 291. — [5]) Apoth.-Ztg. (1889) 4, 1056.

Eine Methode zur quantitativen elektrolytischen Bestimmung des Arsens giebt es bisher nicht. In salzsaurer Lösung verflüchtigt es sich, wie wir oben gesehen haben, und worauf auch C. Luckow[1]) aufmerksam machte, als Arsenwasserstoff. Der Zusatz von Oxalaten nach Classen und v. Reiss[2]) und der von Sulfiden nach Moore[3]) führt ebenfalls nicht zum Ziele. Auch die Abscheidung als Amalgam lieferte G. Vortmann[4]) zu niedrige Resultate. Die Trennung von anderen Metallen wird bei diesen besprochen werden.

L. K. Frankel[5]) hat, ähnlich wie E. F. Smith die Sulfide (vgl. S. 108), die Metallarsenide durch den Strom oxydirt. Allgemeine Vorschriften über Stromstärke, Zeit u. s. w. lassen sich nicht geben.

a) Arsenwasserstoff.

Die Methoden zur elektrolytischen Herstellung des Arsenwasserstoffs sind schon beim Nachweise des Arsens (S. 133) berührt worden.

b) Arsensäure.

Nach Daniell und Miller[6]) sollen Arsenite an der Anode keine Arsensäure geben. Bei der Elektrolyse von saurem Kaliumarseniat mit Kaliumhydroxyd als Anodenflüssigkeit entsteht an der positiven Elektrode Sauerstoff und Arsensäure, an der negativen kein Arsen und Arsenwasserstoff.[7])

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 14. — [2]) Ber. (1881) 14, 1622. — [3]) Chem. N. (1886) 53, 209. — [4]) Ber. (1891) 24, 2764. — [5]) J. Frankl. Inst. (1891); Chem. N. 65, 64. — [6]) Phil. Trans. (1844) 1, 7; Pogg. Ann. 64, 27. — [7]) Phil. Trans. (1844) 1, 1; Pogg. Ann. 64, 18.

13. Antimon.

Geschmolzenes Antimonchlorid leitet nach Buff sehr schlecht. Aus jedenfalls etwas salzsäurehaltigem schlug Matteuci[1]) auf 1 Aeq. zersetztes Wasser $^1/_3$ Aeq. Metall nieder. Auch Antimontrichloridlösung leitet nicht gut. Besser gelingt nach Zusatz von Salzsäure die secundäre Zersetzung. Macareñas y Hernandez[2]) schlägt vor, das krystallinische Salz in Salzsäure vom spec. Gew. 1·12 zu einer Lauge von 1·35 spec. Gew. (38° Bé.) zu lösen. Gore[3]) erhielt aus salzsaurer Lösung mit einem Antimonstab als Anode und einem Kupferstab oder -blech als Kathode durch 2 Grove'sche Elemente in 24 Stunden einen dichten sprunglosen, dunkelglänzenden Metallüberzug, der durch Schlag bei gewöhnlicher Temperatur (nicht in einer Kältemischung), Ritzen oder schwache Erwärmung unter Erhitzung und Entwicklung weisser Dämpfe explodirte. Vom gewöhnlichen krystallinischen Antimon unterscheidet sich das explosive durch sein geringeres spec. Gew. (5·739—5·944 gegen 6·369—6·673), seine dunklere Farbe, dadurch,

---

[1]) Bibl. univ. (1839) 20, 159; 21, 153; 23, 352; (1840) 26, 380; Archives (1846) 1, 324; Ann. Chim. Phys. (1839) 71, 90. — [2]) Cronaca cientifica (1880) 3, 86; Wied. Beibl. 4, 402. — [3]) Phil. Mag. (1855) [4] 9, 73; (1858) [4] 16, 441; Pogg. Ann. 95, 173; 103, 486.

dass es mit Quecksilber kein Amalgam bildet und sich gegen das gewöhnliche elektropositiv verhält. Das explosive Antimon enthält Chlorür, dessen Menge sich von 4·4 auf 7·9% vermehrt mit wachsender Concentration (von 22·2 bis 60·6% Trichlorid) und Temperatur, sowie abnehmender Stromdichte. Eine explosive Modification, die aber beim Zerspringen keine weissen Dämpfe ausstösst, erhielt Böttger[1]) auch aus der salzsauren, mit Soda nahezu neutralisirten Lösung. Dagegen scheiden Lösungen in Brechweinstein oder des Sulfids in Natriumsulfidlauge kein explosives Antimon ab. Auch aus verdünnten salzsauren Lösungen erhält man nach Pfeifer[2]) gewöhnliches Antimon. Aus Antimon-Ammoniumchloridlösung konnte Bertrand[3]) das Metall cohärent abscheiden. Antimonbromid und -jodidlösungen lassen nach Gore[4]) explosive Modificationen vom spec. Gew. 5·44 und 5·25 fallen.

Die Abscheidung des Antimons aus den Chloridlösungen ist auch mehrfach zur technischen Gewinnung vorgeschlagen worden. J. Jones[5]) extrahirt goldhaltige Antimonerze in einem geschlossenen Gefässe mit Salzsäure unter Umrühren und Erwärmen. Aus der durch ein Asbestfilter gegangenen Lösung wird das Antimon unter Verwendung unlöslicher Anoden niedergeschlagen. R. Köpp & Co.[6]) behandeln antimontrisulfidhaltige Stoffe mit Eisenoxydsalzen allein oder in Gegenwart von Salzsäure oder besser Halogeniden, z. B. Kochsalz. Anti-

---

[1]) Pogg. Ann. (1858) 104, 292; J. prakt. Chem. 73, 484. — [2]) Ann. (1881) 209, 161. — [3]) Compt. rend. (1876) 83, 854. — [4]) Phil. Mag. (1863) [4] 25, 479; Phil. Trans. (1862) 325. — [5]) El. Rev. (1897) 40, 46. — [6]) D. P. 66547 vom 12. 4. 1892.

monoxyd geht unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydulsalz und Abscheidung von Schwefel in Lösung. Bei der Elektrolyse wird an der Anode Eisenoxydsalz regenerirt. Die Elektroden können aus Blei bestehen. $D_{qm} = 40$ A. Der Elektrolyt wird auf 50° erwärmt und bewegt. Th. C. Sanderson[1]) hängt in den Elektrolyten, der aus einer Lösung von Antimonbutter in stark concentrirter, mit Salzsäure angesäuerter Natrium-, Kalium- oder Ammoniumchloridlauge besteht, goldhaltige Antimonplatten als Anoden ein. Das Antimon geht in Lösung und scheidet sich auf den Kathoden ab, während die Goldtheilchen niedersinken. Circulation des Elektrolyten wird dadurch erreicht, dass er durch Holzrahmen, in die die Kathoden aus Kohle oder Antimon eingesetzt sind, abwärts geht. Der von einer englischen Gesellschaft in Lixa bei Oporto 1889 eingerichtete Betrieb nach diesem Verfahren wurde wegen zu grosser Kostspieligkeit nach J. H. Vogel[2]) bald wieder aufgegeben.

Geschmolzenes Schwefelantimon wird durch den elektrischen Strom zerlegt. Für technische Zwecke ist am aussichtsreichsten die Elektrolyse der aus den Schwefelerzen durch Sulfid, Sulfhydrat- oder Polysulfuretlösungen erhaltenen Laugen, die zuerst von Luckow, Classen und Ludwig für die quantitative Bestimmung des Antimons (s. weiter unten) vorgeschlagen wurden. Nach W. Borchers[3]) muss zu einer nahezu quantitativen Gewinnung des Antimons aus der Lösung in Natriumsulfid eine Lösung verwendet werden, die Schwefel und Natrium im Verhältniss der Atomgewichte enthält;

---

[1]) D. P. 54219 vom 26. 2. 1890; E. P. 6882 vom 24. 4. 1889. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. (1891) 327. — [3]) Chem.-Ztg. (1887) 11, 1021; B. 332.

ein grösserer Schwefelgehalt bewirkt Schwefelausscheidung und Störung des Processes; ein geringerer Gehalt bedingt Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Bei der elektrolytischen Zersetzung bildet sich ausser Antimon noch Natriumsulfhydrat, Natriumbisulfid und Natriumhyposulfit. Es können alle Antimonverbindungen verwendet werden, die in Natriumsulfid löslich sind, am geeignetsten ist Grauspiessglanz. Auf 1 Mol. desselben kommen 3 Mol. Natriumsulfid. Die Lösung wird auf 12° Bé. Concentration gebracht. 3% Kochsalz werden zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit zugegeben. Als Zersetzungszellen dienen eiserne Gefässe, die gleichzeitig als Kathode benutzt werden. Zur Vergrösserung der Kathodenfläche können eiserne Platten eingehängt werden, zwischen denen Bleiplatten als Anoden isolirt eingestellt werden. Für jede Zelle ist eine Spannung von 2—2·5 Volts (D = 40—50 A.) nöthig. Das je nach der Stromstärke pulverförmig oder schuppenförmig erhaltene Metall wird nach der Reinigung mit Antimonglas zusammengeschmolzen. Die Laugen werden auf Natriumsulfid verarbeitet. Ob die Oekonomie des Verfahrens seine technische Verwerthung gestattet, lässt sich nur auf Grund von Versuchen im Grossen und einer genauen Kostenaufstellung entscheiden. Am lohnendsten wird der Betrieb da sein, wo das zur Herstellung des Sulfids erforderliche Natriumsulfat billig zu haben ist, oder wo bereits Salzsäure- oder Schwefelsäurefabriken bestehen.

Aehnliches gilt von dem Verfahren von Siemens & Halske[1]), das in dem Fällungsprocesse an der Kathode

[1]) D. P. 67973 vom 29. 6. 1892.

mit dem von Borchers übereinstimmt. Die Einführung eines Diaphragmas (colloïdaler Scheidewände, z. B. von Asbestpappe, die in Gelatine gekocht ist) erscheint misslich, wenn auch andererseits durch die Trennung des Kathodenraumes vom Anodenraume in letzterem die Einleitung eines Nebenprocesses, z. B. durch Elektrolyse von Alkalichloridlösung, möglich ist. Durch das entwickelte Chlor werden im Erze enthaltene fremde Metalle (Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Nickel, Kobalt, Zink) gelöst und können dann durch den bei der Extraction der Erze mit Sulfhydraten entwickelten Schwefelwasserstoff gefällt werden. Die praktische Durchführbarkeit des Verfahrens, das auch zur Gewinnung von Arsen dienen soll, wird zum grossen Theile abhängen von dem Werthe dieser Nebenbestandtheile.[1]) W. Borchers[2]) hält die Einführung der besonderen Anodenarbeit für keinen glücklichen Gedanken. Das Wiener Haus der Firma Siemens & Halske[3]) hat etwa 2 mm starke, sehr dichte, spröde und deshalb leicht pulverisirbare Platten von sehr reinem Elektrolytantimon verschickt.

Zum Auslaugen der Erze scheinen in der Praxis Calciumhydrosulfid-Lösungen verwendet zu werden. Diese schlagen auch Engelhardt & Nettel[4]) vor, und zwar ausser für Antimon- auch für Arsen- und Quecksilbererze. Das bei der Elektrolyse entstehende Calciumsulfid wird durch Kohlensäure zerlegt.

J. B. Torres[5]) will Antimon, das aus Erzen durch Kohlenwasserstoffe reducirt ist, dadurch reinigen, dass

[1]) D. 62. — [2]) B. 343. — [3]) Jahrb. Elektroch. (1895) 2, 128. — [4]) A. P. 568843 vom 6. 10. 1896. — [5]) E. P. 15713 vom 1. 9. 1892.

er es als Anode in einer Lösung von Antimonchlorid und Natriumchlorid verwendet. Neu ist dies durchaus nicht.

Zum Nachweise des Antimons bei gerichtlichen Analysen verfährt L. van Itallie wie beim Arsen angegeben (S. 133). Auch C. A. Kohn[1]) empfiehlt die elektrolytische Methode (bei Urin z. B. nach Ansäuerung mit Schwefelsäure oder besser nach vorheriger Fällung des Antimons als Sulfid) wegen ihrer grösseren Empfindlichkeit und ihrer Anwendbarkeit auch in den Fällen, wo bei gewöhnlichen qualitativen Analysen die Gegenwart organischer Substanzen störend wirkt. Demgegenüber sei darauf hingewiesen, dass nach N. von Klobukow (s. S. 133) bei Arsen die Anwesenheit gewisser organischer Verbindungen die Handhabung der elektrolytischen Methode gerade erschwert.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons sind nicht brauchbar salzsaure Lösungen wegen der explosiven Eigenschaften des abgeschiedenen Metalls, salzsaure Lösungen, die mit Natrium- oder Ammoniumchlorid oder solche, die mit Ammoniumpyrophosphat versetzt sind, und Alkalioxalat enthaltende, weil das Antimon nicht fest haftet; mit Alkalitartrat versetzte, weil sie einen zu hohen Widerstand haben. Diese Uebelstände zeigt nicht die Lösung von Antimonsulfid in Natriummonosulfid. Sie ist auch deshalb für die Elektroanalyse zu empfehlen, weil sie die Benutzung der bei der Analyse immer erhaltenen Verbindung des Antimons gestattet und zugleich eine bequeme Trennung dieses Metalles von Arsen und Zinn ermöglicht. Zur Ausführung der

[1]) L'Électricien (1895) 212, 48; J. Soc. Chem. Ind. (1891) 10, 327.

von Wrightson[1]), Parrodi und Mascazzini[2]), C. Luckow[3]), A. Classen[4]), in Gemeinschaft mit v. Reiss[5]) und Ludwig[6]), ferner von A. Lecrenier[7]), Chittenden[8]), F. Rüdorff[9]) und B. Neumann[10]) ausgearbeiteten Methode giebt man zu einer Lösung von 1 g Brechweinstein in 75 ccm Wasser 50 ccm einer gesättigten Natriummonosulfidlösung und elektrolysirt bei gewöhnlicher Temperatur 6—7 Stunden mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5—1$ A. (Spannung 1·3—1·8 V.), oder bei 70—80° 1½ Stunden mit $D_{qdm} = 1—1{\cdot}5$ A. (Spannung 2·5—3·2 V.), vortheilhaft mit einer mattirten Schale als Kathode. Das abgeschiedene silbergraue, metallglänzende Antimon wird mit Wasser und absolutem Alkohol ohne Stromunterbrechung gewaschen und bei 80—90° getrocknet. Bei zu lange fortgesetzter Elektrolyse bilden sich Polysulfide, in denen sich ein Theil des Antimons löst, das dann nicht wieder abzuscheiden ist.[11]) Enthält die zu elektrolysirende Lösung Polysulfide, so erwärmt man sie mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis sie farblos wird, und versetzt sie dann noch mit Natriummonosulfidlösung. Bei Anwendung von Ammoniumsulfidlösung scheidet sich oberhalb des Metalls auf der Schale Schwefel ab, der aber leicht abzureiben ist.

G. Vortmann[12]) fällt Antimon als Amalgam aus einer mit Natriumhydroxyd versetzten Natriumsulfidlösung, die auf 1 Theil Antimon 2 Theile Quecksilber

---

1) Zeitschr. anal. Chem. (1876) 15, 300. — 2) Gazz. chim. it. (1878) 8: Zeitschr. anal. Chem. (1879) 18, 588. — 3) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 13. — 4) Ber. (1894) 27, 2060; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 289. — 5) Ber. (1881) 14, 1622; (1884) 17, 2467. — 6) Ber. (1885) 18, 1104. — 7) Chem.-Ztg. (1889) 13, 1219. — 8) Proc. Conn. Acad. Sc. 8. — 9) Zeitschr. ang. Chem. (1892) 199. — 10) Chem.-Ztg. (1895) 19, 1141. — 11) N. 147. — 12) Ber. (1891) 24, 2762.

enthält, mit einem Strome von 2—3 ccm Knallgas in der Minute. Das Antimon muss vor der Elektrolyse durch Bromwasser in ein höheres Oxyd übergeführt werden.

Aus Natriumsulfidlösung, die auf 50 ccm 1—2 g Natriumhydroxyd enthält, fällt Arsen nicht, wohl aber Antimon, so dass dadurch eine leichte Scheidung der beiden Metalle möglich ist.

a) Antimonwasserstoff.

Braunschwarzer Antimonwasserstoff entsteht nach Magnus[1]), wenn man bei der Elektrolyse von Antimonsalzlösungen Kathoden aus Antimon verwendet.

b) Antimonsuboxyd.

Gebraucht man bei der Wasseranalyse als Anoden Antimonplatten, so bedecken sie sich mit Suboxyd.

[1]) Pogg. Ann. (1829) 17, 521.

14. Kohlenstoff.

Das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs hat A. Coehn [1]) durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Kohlenanoden = 3 bestimmt (H = 1).

Kohlenstoff verdampft im elektrischen Lichtbogen. Seine Verflüchtigungstemperatur liegt nach J. Violle [2]) bei 3600°. Auch im elektrischen Ofen ist es H. Moissan [3]) gelungen, den Kohlenstoff in Dampfform überzuführen; er wird dabei nicht erst flüssig. Zu dem Zwecke wird ein Kohlenrohr von 1 cm lichtem Durchmesser im elektrischen Ofen durch einen Strom von 2000 A. und 80 V. erhitzt. Das Innere des Rohres füllt sich schnell mit einer leichten, schwammigen, schwarzen Masse, die durch Condensation des Kohlenstoffdampfes entsteht. Dieser Dampf wird noch deutlicher sichtbar, wenn man in das erhitzte Rohr ein Schiffchen mit Silicium bringt. Die aufsteigenden Siliciumdämpfe vereinigen sich dann mit den niedersinkenden Kohlenstoffdämpfen zu netzförmig verstrickten feinen Nadeln von Carborund (s. weiter unten). Condensirt man den Kohlenstoffdampf durch Destillation, wie oben, oder in einem von kaltem Wasser durch-

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 424. — [2]) Compt. rend. (1895) 120, 868. — [3]) Compt. rend. (1892) 115, 1278; (1893) 116, 1222 u. 1225; 117, 679; (1894) 119, 776; L'Électricien (1894) 204, 346; (1895) 210, 8.

flossenen Kupferrohre oder bei hoher Temperatur, so erhält man in allen Fällen Graphit. Dieser bildet auch den schwarzen Schleier, der sich an den Innenwänden der Birnen der elektrischen Glühlampen niederschlägt und setzt sich in borstenförmigen Krystallen an den durchgebrannten Enden ihrer Kohlenfäden an. Die Umwandlung von Kohlenstoff in Graphit durch elektrisches Erhitzen, wozu u. a. Girard und Street[1]) einen Ofen construirt haben, wird nach E. G Acheson[2]) erleichtert, wenn man dem kohlenstoffhaltigen Materiale Oxyde oder Silikate beimengt, die intermediär ein Carbid bilden, das bei erhöhter Temperatur wieder dissociirt. Der Kern der Beschickung besteht aus grobkörnigem Koks. Ist er bei 0·1 m Durchmesser 2·13 m lang, so gebraucht man im Anfange des Processes einen Strom von 50 A. und 650 V., später einen von 1000 A. und 100 V.

Der durch Einwirkung hoher Temperaturen auf Diamant[3]) erhaltene und aus den meisten Metallen, nach dem Schmelzen im elektrischen Ofen ausgeschiedene Kohlenstoff ist nach H. Moissan krystallisirt, während der aus schmelzendem Vanadium abgeschiedene, an den Enden der Elektroden entstandene und aus Zucker und Holzkohle erhaltene amorph ist. Auch durch elektrolytische Zersetzung von Schwefelkohlenstoff wird amorpher Kohlenstoff erhalten.[4]) Die Ueberführbarkeit des Graphits in Graphitsäure ist um so schwieriger, je höher die Temperatur bei seiner Entstehung war. Sehr widerstandsfähigen Graphit erhält man aus Diamant im elektrischen Flammen-

---

[1]) J. Reyval, Éclair. él. (1895) 4, 454. — [2]) A. P. 568323 vom 29. 9. 1896. — [3]) Zuerst von Jasquelin ausgeführt, Ann. Chim. Phys. (1847) [3] 20; vgl. a. M.-Z. 145. — [4]) M.-Z. 109.

bogen bei 3600° oder in der Crookes'schen Röhre.[1]) Man kann durch Temperaturerhöhung leicht angreifbaren Graphit in widerstandsfähigen verwandeln. Graphit, der sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salpeterschwefelsäure oder Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Kaliumchlorat wurmförmig aufbläht, erhielt H. Moissan[2]) durch Abschreckung von Gusseisen, das im elektrischen Ofen[3]) geschmolzen war, durch Wasser im Innern des Eisens oder besser noch aus Platin, das im Kohlentiegel geschmolzen war, durch Behandeln mit Königswasser. Alle Graphite, die bei hoher Temperatur durch Lösung von Kohlenstoff in einem beliebigen geschmolzenen Metall gewonnen werden, sind aufquellbar.[4]) Das Aufblähen rührt vielleicht von eingeschlossenem amorphen Kohlenstoff oder von Graphitoxyd, das durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, her.

In den flüssigen Zustand kann Kohlenstoff nur durch höheren Druck übergeführt werden. Auf diese Weise hat H. Moissan[5]) aus amorphem Kohlenstoff krystallisirten, d. h. Diamant[6]), hergestellt. Er verwerthete zunächst den Druck, der durch die Volumzunahme des Gusseisens beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand erzeugt wird. Chemisch gereinigte Zuckerkohle wurde in einem Cylinder aus weichem Eisen, der durch einen Stöpsel aus demselben Metall verschliessbar war, stark comprimirt, dann 150—200 g weiches Eisen im

[1]) Compt. rend. (1897) 124, 653. — [2]) Compt. rend. (1893) 116, 608. — [3]) Beschreibung der Moissan'schen Oefen, Compt. rend. (1892) 115, 988; M.-Z. 6—26. — [4]) M.-Z. 100. — [5]) Compt. rend. (1893) 116, 218; (1894) 118, 320; (1896) 123, 206; M.-Z. 155; Chem.-Ztg. Rep. (1893) 17, 37; (1894) 18, 58. — [6]) Vgl. Parsons, El. World (1888) 12, 228; Elektrotech. 7, 303.

elektrischen Ofen in einigen Minuten geschmolzen, der Cylinder mit der Kohle schnell in das flüssige Bad eingeführt, der Tiegel sofort aus dem Ofen entfernt und in Wasser getaucht. Es bildet sich so schnell eine feste Eisenschicht. Wenn diese Kruste dunkle Rothgluth hat, entfernt man die Masse aus dem Wasser und lässt an der Luft erkalten. Der Metallregulus wurde in siedender Salzsäure gelöst, wobei 3 Varietäten Kohle hinterblieben: Graphit in kleiner Menge, wenn die Erkaltung schnell erfolgte, eine kastanienbraune Kohle in sehr dünnen Partikelchen und eine geringe Menge einer ziemlich dichten Kohle. Zur Isolirung der letzteren Varietät wurde wiederholt mit Königswasser, dann abwechselnd mit siedender Schwefelsäure und Flusssäure behandelt. Der Rückstand wurde hierauf, um alle leichte Kohle zu decantiren, in kalte Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1·8 gebracht. Der schwere Theil enthielt dann nur noch sehr wenig Graphit, von dem er durch 6- bis 8maliges Behandeln mit Kaliumchlorat und höchst concentrirter rauchender Salpetersäure befreit wurde. Nach einer letzten Behandlung mit siedender Schwefelsäure wurde der Rückstand gewaschen und getrocknet. Mit Bromoform liessen sich aus ihm einige sehr kleine schwere (specifisches Gewicht zwischen 3 und 3·5) Fragmente abtrennen, die den Rubin ritzten und beim Erhitzen im Sauerstoff auf 1050° zu Kohlensäure verbrannten. Diese Fragmente sind theils schwarz, theils durchsichtig. In ähnlicher Weise wurde auch durch Silber, das sich bekanntlich bei der Erstarrung ebenfalls beträchtlich ausdehnt, eine Reihe von Carbonados (schwarzen Diamanten), deren specifisches Gewicht von

dem des Graphits (2) bis 3 wächst, erhalten. Die schwarzen Diamanten enthalten als Einschlüsse eine Kohlenstoffmodification, die im Sauerstoffstrome 200° unter der Verbrennungstemperatur der Diamanten zu Kohlensäure verbrennt.

Günstigere Resultate werden erzielt, wenn geschmolzenes Blei als Kühlmittel verwendet wird. So gelang es, durchsichtige Krystalle von etwa 0·5 mm Durchmesser zu gewinnen, die zahlreiche Parallelstreifen besassen, wie sie gewisse natürliche Diamanten besitzen, und sich nach einiger Zeit in Segmente theilten. Die krystallographischen und optischen Eigenschaften waren die des Diamants. Nach W. Borchers[1]) hat Moissan nur ein kohlenstoffreiches Siliciumcarbid vor sich gehabt. Selbst wenn man den Siliciumgehalt mit in Kauf nimmt, sei die Herstellung grösserer Diamanten nach jener Methode ausgeschlossen. Die Kohlenstoffabscheidung aus Eisen findet stets während des Erstarrens statt. Es können also nie grössere Krystallconglomerate gebildet werden. Der krystallinisch abgeschiedene Kohlenstoff findet sich in erstarrtem Eisen stets ziemlich gleichmässig vertheilt, und da das Verhältniss zwischen Eisen und Kohlenstoff von dem Lösungsvermögen des ersteren bedingt ist, so wird sich an jeder Erstarrungsstelle auch nur ein bestimmtes Kohlenstoffmaximum abscheiden können, das von Moissan höchstwahrscheinlich schon erhalten wurde. Grössere Eisenmassen und Verzögerung der Erstarrung der inneren Massen werden voraussichtlich wenig Erfolg haben. Mit der Erhöhung des Erstarrungspunktes durch Druck wird aller Wahrschein-

[1]) Jahrb. Elektroch. (1894) 1, 199.

lichkeit nach auch die Abscheidungstemperatur des Kohlenstoffes sich in demselben Maasse verschieben. Man darf sogar annehmen, dass mit Zunahme des Druckes das Vereinigungsbestreben zwischen Eisen und Kohlenstoff zu-, also die Kohlenstoffabscheidung abnimmt. Moyat[1]) steigert bei der Absättigung des Eisens mit Kohlenstoff die Lösungscapacität des Metalles für letzteren dadurch, dass er mit gepulverter Kohle und Eisenstückchen zusammen flüssige Kohlensäure in einen Stahlcylinder einschliesst und dann durch das Gemenge den elektrischen Lichtbogen gehen lässt. Nach Abkühlung des geschlossenen Cylinders und Auflösung des Eisens in Salzsäure sollen Kohlenstoffkrystalle von ansehnlicher Grösse erhalten werden, die theils wirkliche Diamanten, theils diesen nahestehende Körper sind. Statt flüssiger Kohlensäure können auch organische Körper, wie Paraffin oder Vaselin, statt Eisen Kobalt oder Nickel verwendet werden. W. Borchers[2]) schlägt vor, die Kohlenstoffmasse, die in den krystallinischen Zustand übergeführt werden soll, als Erhitzungswiderstand zu verwenden. Um die Krystallisation zu vermitteln, soll sie imprägnirt werden, mit geringen Mengen (Bruchtheilen von Procenten des zu verarbeitenden Kohlenstoffes) reducirbarer Verbindungen solcher Stoffe, die Carbide bilden, oder die oder deren Carbide sich mit Kohlenstoff legiren. Durch abwechselnde Bildung und Zerlegung von Carbiden und Legirungen dieser mit Kohlenstoff, verbunden mit Saigerungsprocessen soll der Kohlenstoff allmählich in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Auch die

---

[1]) Rundsch. (1897) 228; Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 394. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 396.

gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. können von günstiger Wirkung sein. Ein Erhitzungsapparat, der unter hohem Gasdrucke zu arbeiten gestattet, wird beschrieben.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Maumené[1]) mikroskopische Diamanten auch in den bei der Acetylenbereitung bleibenden Carbidrückständen gefunden hat.

Bei Elektrolysen zwischen Kohlenelektroden disaggregirt sich häufig, und zwar nur, wenn Sauerstoff entsteht,[2]) ein Theil der Anode und löst sich auf,[3]) so namentlich bei Anwendung von Kalilauge, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Flusssäure,[4]) Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Diese disaggregirte Kohle, eine schwarze Substanz von muscheligem Bruch, der ein glänzender Körper beigemengt ist, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff zu Mellithsäure und deren Derivaten oxydirt, wird von Bartoli und Papasogli[5]) Mellogen oder Mellitogen genannt. Phosphorsäure giebt Phosphomellogen,[6]) Kaliumantimoniat Stibiomellogen.[7]) Auf die in anderen Lösungen entstehenden Körper wird später zurückgekommen werden.

a) Carbide.

Kohlenstoffverbindungen der Metalle entstehen, wenn man ein Gemisch von Oxyd oder Carbonat mit

[1]) Soc. chim. de Paris vom 26. 2. 1897; Chem.-Ztg. (1897) 21, 328. — [2]) N. Cimento (1882) [3] 11, 215; Wied. Beibl. 7, 199. — [3]) W. II, 559. — [4]) L'Orosi 11, 397; Chem. Centralbl. (1889) 1, 178. — [5]) N. Cimento (1880) [3] 8, 278; (1881) [3] 10, 274; Wied. Beibl. 5, 201; 6, 117; Gazz. chim. it. (1886) 15, 461; Wied. Beibl. 10, 235. — [6]) N. Cimento (1881) [3] 10, 274; Wied. Beibl. 6, 392. — [7]) N. Cimento (1882) 11, 218; Beibl. 7, 199.

Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. Während nach H. Moissan[1]) Gold, Zinn und Wismuth auch bei der Hitze des elektrischen Lichtbogens keinen Kohlenstoff aufnehmen, lösen ausser Eisen geschmolzenes Kupfer, sowie Silber und die Platinmetalle bei hoher Temperatur Kohlenstoff auf, scheiden ihn aber beim Erkalten wieder als Graphit ab, ohne dass bis jetzt die Existenz wohl definirter Verbindungen dieser Metalle mit Kohlenstoff erwiesen werden konnte. Dagegen lassen sich die meisten anderen Metalle im elektrischen Ofen in gut krystallisirte Carbide von einfacher Zusammensetzung überführen. Diese kann man je nach ihrem Verhalten zu Wasser in zwei Classen eintheilen. Zur ersten Classe gehören die Carbide, die gegen Wasser indifferent sind, wie die des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Vanadiums von der typischen Zusammensetzung $C\,Si$, die sich durch grosse Härte auszeichnen, ferner die des Molybdäns und Wolframs von der Zusammensetzung $C\,Mo_2$, beziehungsweise $C\,Wo_2$, sowie die Chromcarbide $C\,Cr_4$ und $C_2\,Cr_3$. Die zweite Classe setzt sich aus den Carbiden zusammen, die sich in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in Metallhydroxyde und in Kohlenwasserstoffe zersetzen. Hierzu sind zunächst die Carbide der Alkali- und der Erdalkalimetalle des Typus $Li_2\,C_2$, beziehungsweise $Ca\,C_2$ zu rechnen, die reines Acetylen liefern. Die Carbide des Aluminiums und Berylliums von der Formel $Al_4\,C_3$, beziehungsweise $Be_4\,C_3$ ergeben mit Wasser reines Methan. Aus dem Mangancarbid $Mn_3\,C$ erhält man bei der Zersetzung ein Ge-

[1]) Compt. rend. (1896) 122, 1462; Zeitschr. Elektroch. (1896) 8, 184.

menge gleicher Theile Methan und Wasserstoff, aus den Carbiden der Ceritmetalle Yttrium, Thorium, Cerium und Lanthan von der allgemeinen Formel $C_2\,Ce$ Gemische wechselnder Mengen Acetylen und Methan, aus denen der beiden letzteren Metalle ausserdem auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Besonders interessant ist die Zersetzung des Urancarbids $C_3\,Ur_2$, bei der nicht nur Wasserstoff, Methan und Acetylen auftreten, sondern ungefähr zwei Drittel des Carbidkohlenstoffes in feste und flüssige Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Näheres über die einzelnen Carbide wird bei den betreffenden Metallen mitgetheilt werden.

b) Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd entsteht an der Anode nach Hisinger und Berzelius[1]) bei der Elektrolyse von Wasser, dem brenzliche Oele beigemischt sind, nach Bartoli und Papasogli[2]) bei der von Alkalien und Säuren zwischen Kohlenelektroden.

c) Kohlendioxyd.

Kohlensäure tritt an der Anode auf nach Becquerel[3]) bei der Elektrolyse von Wasser, das Schwefelkohlenstoff enthält (neben Schwefelsäure), nach Bartoli und Papasogli[2]) bei der von Alkalien und Säuren zwischen Kohlenelektroden (neben Kohlenoxyd und

---

[1]) Gilb. Ann. (1807) 27, 296. — [2]) Siehe vorher S. 149. — [3]) Compt. rend. (1868) 56, 237.

Sauerstoff) in Mengen, die mit der Stromdichte wachsen. Unlösliche, in Wasser aufgeschwemmte Carbonate werden bei der Elektrolyse durch den nascirenden Wasserstoff reducirt.

d) Percarbonate.

Percarbonate entstehen nach E. J. Constam und A. von Hansen [1]) durch Elektrolyse einer höchst concentrirten Carbonatlösung bei niedriger Temperatur. Fest konnte bisher nur das Kaliumpercarbonat $K_2\ C_2\ O_6$ erhalten werden, und zwar aus gesättigter Potaschelösung bei —10° oder besser —15° und darunter mit $D_{A,\ qdm}$ = 1—300 A. mit oder ohne Diaphragma, ebenso das Rubidiumsalz, während das Natrium- und Ammoniumsalz wohl in Lösung nachgewiesen, aber noch nicht isolirt werden konnten. Dem Producte ist Carbonat und Bicarbonat beigemengt, anscheinend um so weniger, je höher die Stromdichte gewählt wird. Zur Erzielung guter Ausbeuten sollte sie 300—600 A. betragen. Ferner muss die Potaschelösung über 1·52 spec. Gewicht haben und während der Elektrolyse gesättigt erhalten werden. Dann steigt bei der Arbeit mit Diaphragma und Verwendung einer Kathodenflüssigkeit, die weniger concentrirt als die Anodenflüssigkeit ist, die Ausbeute auf 85—95 %. Beim continuirlichen Arbeiten wird die percarbonathaltige Lösung durch ständig frisch zufliessende Potaschelösung durch ein oberes seitliches Ansatzrohr aus dem Gefässe hinausgedrängt. Aus einem minderwerthigen Product kann man ein 95—99 %iges

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 137; (1897) 3, 445; D. P. 91612 vom 16. 8. 1896.

erhalten, wenn man überschüssiges Salz mit einer ziemlich concentrirten Aetzkalilösung bei —5° bis —10° eine Zeit lang digerirt. Dabei wird das Bicarbonat zerlegt und das Carbonat geht in Lösung. Man filtrirt und wäscht aus dem Rückstande das Kaliumhydroxyd durch Alkohol aus. Kaliumpercarbonat ist ein bläulichweisses amorphes hygroskopisches Pulver, das im Luftstrome getrocknet ziemlich beständig ist, bei gelindem Erwärmen langsam, schnell bei 200—300° in Kaliumcarbonat, Kohlensäure und Sauerstoff zerfällt, in eiskaltem Wasser fast unzersetzt löslich ist, mit Wasser von Zimmertemperatur aber Sauerstoff entwickelt und Bicarbonat bildet, sich oxydirbaren Substanzen gegenüber wie ein Oxydationsmittel verhält, dagegen Blei- und Mangansuperoxyd, sowie Silberoxyd reducirt. Mit verdünnter Kalilauge und Schwefelsäure entsteht neben Sauerstoff (und Kohlensäure) Wasserstoffsuperoxyd. Die Percarbonate werden als Bleichmittel für Indigo, Baumwolle, Wolle, Seide, Haare, Federn etc. empfohlen.

e) Kohlenstoffmonosulfid.

Kohlenstoffmonosulfid erhalten S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[1]) aus Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff durch dunkle elektrische Entladungen in dem Berthelot'schen Ozonisator (s. S. 88) durch einen Strom von 3—5 A. und etwa 70 V., der einen grösseren Ruhmkorff'schen Apparat passirte. Wird statt Wasserstoff Kohlenoxyd verwendet, so entsteht neben Kohlenstoffmonosulfid Kohlenoxysulfid.

---

[1]) Ber. (1897) 30, 135.

15. Silicium.

Wenn man pulverförmige Kieselsäure in einem zur Kathode gemachten Platintiegel erhitzt, so verpufft sie nach der Einwirkung des Stromes, und der Tiegelboden wird durchbohrt, wahrscheinlich in Folge der Bildung einer Platin-Silicium-Legirung.[1]) Leichter erfolgt die Reduction, wenn man ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. Die Priorität dieser Entdeckung, sowie die der Reducirbarkeit aller anderen bis dahin für unreducirbar gehaltenen Oxyde durch elektrisch erhitzte Kohle nimmt W. Borchers[2]) für sich in Anspruch. Eingehender hat sich H. Moissan[3]) damit beschäftigt. Kieselsäure, im elektrischen Ofen mit einem Strome von 1000 A. und 50 V. erhitzt, verflüchtigt sich als dichter Rauch, der sich zu sehr leichten. lange in der Luft schwebend bleibenden Partikelchen verdichtet. Lässt man den Strom nur so lange geschlossen, dass die Kieselsäure nicht vollständig verdampft, so findet man nach dem Erkalten die Schmelze in ihrem unteren Theile mit Krystallen von Silicium durchsetzt. Leichter lässt sich dies erreichen, wenn man ein Gemenge von gepulvertem Bergkrystall mit Kohlepulver in einem unten geschlossenen Kohlecylinder der Hitze des elektrischen Ofen aussetzt. Nach dem Erkal-

---

[1]) W. 496; Gerardin, Compt. rend. (1861) 53, 727. — [2]) B., 1. Aufl., 63. — [3]) Compt. rend. (1895) 120, 1393; Ann. Chim. Phys. (1896) 9, 300.

ten ist die Oeffnung des Cylinders mit flockiger Kieselsäure erfüllt, weiter unten befinden sich schöne, fast farblose Krystalle von Siliciumcarbid, und endlich folgt ein von erstarrten Tröpfchen durchsetzter Ring von schwarzen, glänzenden Krystallen von Silicium, das stets noch Siliciumcarbid beigemengt enthält. Das Verfahren liesse sich durch Abkühlung des Siliciumdampfes im Augenblicke seiner Entstehung vielleicht zur Bereitung von Silicium brauchbar machen. Vigouroux[1]) hat im elektrischen Ofen Kieselsäure durch Aluminium reducirt.

Gore[2]) gewann Silicium durch Elektrolyse von Kaliumsilicat (aus 1 Th. SiO_2 und $2^1/_4$ Th. K_2CO_3), Ullik[3]) amorphes Metall aus Kieselfluorkalium, H. N. Warren[4]) durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit Siliciumeisen als Anode. Niewerth[5]) setzt ein Gemenge von verflüchtigtem Siliciumchlorid und Zink elektrischen Entladungen aus.

Das bei Herstellung von Siliciden aus Oxyden und Kohle als Nebenproduct erhaltene Silicium wird nach G. de Chalmot[6]) durch Behandlung der Reactionsmasse mit Salzsäure oder besser Flusssäure rein gewonnen.

Silicium kann nach H. Moissan[7]) durch einen Strom von 300 A. und 80 V. verflüchtigt werden, wobei es zum Theil in Kieselsäure übergeht.

a) Siliciumwasserstoff.

Selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff erhielten Wöhler und Buff[8]) im Gemenge mit Wasserstoff,

---

[1]) Compt. rend. (1895) 120, 1161. — [2]) Phil. Mag. (1854) [4] 7, 227. — [3]) Wien. Ber. (1865) 52, 115; vgl. Hillebrand u. Norton, Pogg. Ann. (1875) 156, 466. — [4]) El. Anz. 1888, 246. — [5]) E. P. 9219/1891; vgl. a. T. 163 ff. — [6]) Am. Chem. J. (1896) 18, 319. — [7]) M.-Z. 41. — [8]) Ann. (1857) 103, 218.

wenn bei der Elektrolyse von Kochsalz-, Salmiak-, Manganchlorür-, Eisenchlorür- oder Aluminiumchloridlösungen oder von Salzsäure kieselhaltiges Aluminium als Anode gebraucht wurde.

b) Silicide.

Nach ihrem Verhalten beim Erhitzen mit freiem oder nascirendem Silicium im elektrischen Ofen lassen sich die Metalle, wie E. Vigoureux[1]) ausführt, in zwei Gruppen eintheilen. Die der einen (Alkalimetalle, Silber, Gold, Blei, Wismuth, Zinn, Antimon, Aluminium und Zink) lösen zwar Silicium auf, bilden aber mit ihm keine Verbindungen, sondern scheiden es beim Erstarren wieder ab. Die der anderen Gruppe (Kupfer, Platin, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan) bilden direct gut krystallisirende Silicide von der allgemeinen Formel M^{I}_{4} Si. Einige dieser Silicide, wie die vom Kupfer und Platin, lösen ihrerseits Silicium als solches auf. Die einzelnen Silicide werden bei den betreffenden Metallen abgehandelt werden.

c) Kieselsäure und Silicate.

Siliciumdioxyd kann im elektrischen Ofen nach H. Moissan[2]) und A. Rossel[3]) verflüchtigt werden. Setzt man nach ersterem Stücke von Bergkrystall in einem Kohlentiegel der Wirkung eines elektrischen Licht-

[1]) Compt. rend. (1896) 123, 115, — [2]) Electrician (1896) 38, 115; M.-Z. 44. — [3]) Glückauf (1896) 32, 384.

bogens von 350 A. und 70 V. aus, so schmilzt die Kieselsäure bald und beginnt nach 7—8 Min. zu sieden. Der bläuliche Rauch kann zu opalisirenden Kügelchen verdichtet werden, die Glas leicht ritzen, das specifische Gewicht 2·4 haben und leicht von kalter Fluorwasserstoffsäure und schmelzenden Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten angegriffen werden. Auch in den Glasbirnen der elektrischen Bogenlampen entstehen diese Kügelchen als Beschlag durch Verflüchtigung der Kieselsäure, die als Verunreinigung in den Kohlen vorkommt.

Becquerel[1]) erhielt bei der Elektrolyse von Alkalisilicat-Lösung mit Diaphragma an der Anode glasartige und opalisirende Kieselsäure, die trocken 13·02% Wasser enthielt und Glas ritzte. Bei Anwendung einer Aluminium-Anode wurde eine glasige, Quarz ritzende Substanz mit 69·7% Thonerde, 12·3% Kieselsäure und 18% Wasser erhalten. Lösungen von colloidaler Kieselsäure[2]) geben nach demselben Forscher an der Kathode gallertartige Absätze.

Wenn man nach Mayençon[3]) gepulverte unlösliche Silicate (Talk, Glimmer, schwarzen Turmalin) mit Wasser zu einem Brei anrührt, diesen auf eine mit dem negativen Pole der Stromquelle verbundene Metallplatte bringt, mit Fliesspapier überdeckt und eine mit dem positiven Pole verbundene Metallplatte darauf legt, so bildet sich bei Stromschluss an der Anode unter Sauerstoffentwicklung lösliche Kieselsäure, beziehungsweise in Salzsäure lösliche Metallsilicate. Die Elektrode kann auch aus Kohle bestehen.

---

[1]) Compt. rend. (1861) 53, 1196. — [2]) Compt. rend. (1863) 56, 237. — [3]) Ind. minér.; Berghüttenm. Ztg. (1896) 55, 333.

Um natürlichen Schmirgel von Eisen und Wasser zu befreien, setzt ihn F. Hasslacher[1]) im Gemische mit Kohle in einem elektrischen Ofen der Einwirkung eines Wechselstroms aus.

Bei der Elektrolyse von Glas und Glimmer bilden sich nach Warburg[2]) und W. H. Schulze[3]) an der Anode dünne, fest haftende Schichten von Kieselsäure.

d) Siliciumcarbid (Carborund).

Edison[4]) erhielt Carborund zuerst bei seinen Versuchen zur Darstellung künstlicher Diamanten. W. Borchers[5]) hat zwar in Verallgemeinerung seiner Versuchsresultate mit anderen Oxyden ausgesprochen, dass jedes Oxyd durch Kohle bei genügend hoher Temperatur reducirbar ist. Er giebt aber weder für die Herstellung von Silicium noch für die von Carborund eine bestimmte Methode an. Die Ausarbeitung eines technisch brauchbaren Verfahrens für die Herstellung von Siliciumcarbid SiC blieb E. G. Acheson[6]) vorbehalten. Auch er entdeckte es bei seinen Versuchen, Diamanten durch Auflösen von Kohlenstoff (carbon) in elektrisch geschmolzenem Aluminiumsilicat (corundum) herzustellen. Zur Erzielung guter Producte muss vor Allem ein möglichst reines Kohlenstoffmaterial verwendet werden.[7]) Geeignet ist z. B. Koks, der aus bituminöser Kohle gewonnen ist, und Gasretortenkohle. Die Kohle wird

[1]) D. P. 85021. — [2]) Wied. Ann. (1884) 21, 622. — [3]) Wied. Ann. (1889) 36, 655. — [4]) Vgl. Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. (1894) Heft 10. — [5]) B., 1. Aufl., 62. — [6]) D. P. 76629 vom 16. 10. 1892; D. P. 85197 vom 27. 6. 1894; vgl. a. El. Rev. (1894) 35, 618. — [7]) Vgl. a O. Mühlhäuser, Zeitschr. angew. Chem. (1893) 485.

zerkleinert und 50% davon mit 25% reiner Kieselsäure, Calcium-, Thonerdesilicat oder dergleichen sowie mit 25% Flussmittel, z. B. Kochsalz, vermischt. Ein anderes gutes Mengenverhältniss ist auch 20:25:10. Zweckmässig wird dem Materiale noch eine Substanz zugesetzt, die den elektrischen Widerstand vergrössert und die Masse porös macht, um den Gasen ein leichteres Entweichen zu gestatten. Beispielsweise setzt man auf 20 Th. Koks, 29 Th. Sand (wie er bei der Glasfabrikation benutzt wird) und 5 Th. Kochsalz 2 Th. Sägemehl oder Kork zu. Vortheilhaft wird als Theilbestandtheil des Beschickungsmaterials eine Kohlensorte (z. B. Anthracit) verwendet, die ziemlich viel Gase entwickelt. Durch Verbrennung dieser und theilweise Verbrennung der Kohle wird die Erhitzung der Masse befördert, also der Stromverbrauch vermindert.

In dem Ofen befindet sich zwischen zwei horizontalen starken Kohlenelektroden ein dünnerer Kern aus festem oder pulverigem Graphit als Erhitzungswiderstand. Wenn er aus körniger Kohle besteht, lässt man die Grösse der Körner nach den Kernenden zu vortheilhaft abnehmen, um einen innigeren Contact mit den Elektroden und in Folge dessen einen leichteren Stromdurchgang zu erreichen. Um die Berührung der Beschickung mit den Elektroden und dadurch eine Krustenbildung an diesen zu vermeiden, lässt man sie in den Körper des Kerns vorspringen. Diese Art von Oefen hat zuerst W. Borchers[1]) beschrieben. Die in der Technik angewandten haben nach R. Volkmann[2])

[1]) B. 84; 1. Aufl. 62. — [2]) Oest. Zeitschr. . Berg- u. Hüttenw. (1894) Heft 10.

eine lichte Weite von 457 mm, eine Tiefe von 305 mm und eine Länge von 1829 mm. Durch die Wandungen aus feuerfesten Ziegeln oder ähnlichem Materiale, die ohne Mörtel aufgebaut sind, gehen vier Kohlenelektroden, 51 mm stark und 305 mm lang, die in der Längsrichtung verschiebbar sind. Der Kern ist 1675 mm lang, 254 mm breit und 25·4 mm dick. Ein solcher Ofen kann 100 Pfd. des Gemisches aufnehmen und liefert 25 Pfd. Carborund. Neuerdings[1]) werden grössere Oefen von 4·6 m Länge und 2·1 m Breite, die je 10 Tonnen Beschickung fassen und in 24stündiger Schicht 2 Tonnen Carbid liefern, verwendet. Sie haben in der Mitte der Vorder- und Rückwand je einen Bronzekörper, an den aussen vier Kabel zur Verbindung mit der Hauptleitung angeschraubt sind, während in die Innenseite 60 Kohlenstäbe von je 75 mm Durchmesser und etwas mehr als 600 mm Länge eingesetzt sind. Der Kern ist 540 mm dick und 2750 mm lang. Die Oefen werden mit Kohle und Oel vorgeheizt und nach jedem Gebrauche wieder abgebrochen, da bei mehrmaliger Benutzung die Ausbeute schlechter wird. Beim Beginn des Schmelzens muss ein grosser Kohlenüberschuss vorhanden sein, um den Luftsauerstoff unschädlich zu machen. Es wird mit Strömen von 100 bis 200 A. und bis 50 V. (in den grossen Oefen mit 1000 P.) gearbeitet und zwar im Anfange mit weniger starken als später. Während des Processes entweichen Kohlenoxyd, sowie andere Gase und Dämpfe und flüchtiges Salz. Zu Ende der Reaction tritt die Natriumflammenfärbung auf. Nach dem Erkalten findet man zunächst am Kern eine von diesem radial

[1]) El. World; Jahrb. Elektroch. (1895) 2, 208.

ausstrahlende schwarzglänzende Masse, die aus Kohlenstoff (amorphem und Graphit) besteht, der in den äusseren Theilen mit Siliciumcarbid vermengt ist. Um diese innere Schicht legt sich eine zweite aus hellgrünen Carborundkrystallen und darum, am weitesten nach aussen, Beschickung, die weniger oder gar nicht verändert ist. Die Krystalle sind zuweilen fast farblos und durchsichtig, meist aber dunkel und undurchsichtig. Sie zeigten folgende Zusammensetzung:

	aus Kieselsäure	aus Thon
Si	69·19	60·51
C	29·71	30·09
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0·39	4·78
CaO	0·19	0·17
MgO	0·06	0·18
O	0·47	4·22

Sie werden mechanisch von Kohlenstoff, amorphem Siliciumcarbid und unveränderter Beschickung getrennt, gepulvert, mit Salzsäure, dann mit Natronlauge und schliesslich mit Wasser behandelt. Hierauf zerstampft man zu Mehl und trennt das Material durch einen Wasserstrom in mehrere Sorten von verschieden grossem Korn. Wird das Pulver im Sauerstoffstrom zur Rothgluth erhitzt und dann mit Flusssäure behandelt, so erhält man es fast chemisch rein von folgender Zusammensetzung: 69·00% Si, 30·20% C, 0·49% $Al_2O_3+Fe_2O_3$, 0·15% CaO.

Methoden zur Herstellung besonders schöner Krystalle von Carborund hat H. Moissan[1]) angegeben.

[1]) Ann. Chim. Phys. (1896) 9, 289.

Man kann das Kieselsäure-Kohlengemisch verwenden oder 12 Th. Kohlenstoff in 28 Th. geschmolzenem Silicium auflösen oder die Dämpfe der beiden Bestandtheile auf einander einwirken lassen.

Im Flusseisen, das unter Benutzung von Calciumcarbid hergestellt war, fand L. Franck[1]) ein diamantähnliches, hoch kohleprocentiges (84·95) Siliciumcarbid, das sich vom Diamant nur durch die schwache Färbung im polarisirten Licht unterscheidet. Es entsteht bei der Calciumcarbidherstellung als Nebenproduct, wenn die Rohmaterialien kieselsäurehaltig sind.

Ganz eisenfreies Siliciumcarbid[2]) ist farblos. Die Krystalle haben mitunter die Form des hexagonalen Systems, selten dreieckige Eindrücke und parallele Streifen. Im polarisirten Licht zeigen sie ein schönes Farbenspiel. Specifisches Gewicht 3·12 nach H. Moissan; 3·22 nach O. Mühlhäuser[3]). Sie sind sehr hart und ritzen leicht Chromstahl und Rubin. Siliciumcarbid ist, wie schon Schützenberger[4]) beim amorphen gefunden hat, sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Es bleibt an der Luft im Gebläse und im Sauerstoff bei 1000° unverändert, ebenso in Schwefeldampf bei 1000°, während Chlor bei 1200° es vollständig zersetzt. Nicht angegriffen wird es von kochender Schwefelsäure und Salzsäure, von Salpetersäuremonohydrat im Gemisch mit Flusssäure, wodurch Silicium gelöst wird, in schmelzendem Kaliumnitrat und -Chlorat. Dagegen zersetzt geschmolzenes Aetzkali und Natriumcarbonat, sowie Bleichromat die

---

[1]) Stahl u. Eisen (1897) 17, 485. — [2]) M.-Z. 328; Compt. rend. (1893) 117, 425. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. (1893) 5, 105. — [4]) Compt. rend. (1892) 114, 1089.

Verbindung. Die Analyse des Carborundums beschreibt O. Mühlhäuser[1]).

Siliciumcarbid wird von der Carborundum Comp. in Monongahela, Pa. (Betriebskraft 1000 el. P., tägliche Production 2 t), von einer Fabrik in Benatek in Böhmen und von je einer in Deutschland und Frankreich hergestellt. Es dient wegen seiner grossen Härte als Schleif- und Polirmittel und übertrifft den besten Naxosschmirgel bei weitem an Härte und Schneidekraft.[2]) Feine Stahlinstrumente werden beim Schleifen, da sich nur wenig Wärme entwickelt, nicht blau. Allerdings war der Preis 1894 vier bis fünfmal so hoch wie der von Schmirgel. W. Kaufmann[3]) verwendet Carborund zur Einführung von Kohlenstoff und Silicium in Metalle und Legirungen. F. Lürmann[4]) empfiehlt es an Stelle des Ferrosiliciums als Zusatz zu basisch erzeugtem Stahle. Auch zur Herstellung von Fäden für Glühlampen ist es vorgeschlagen worden.[5])

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. (1893) 5, 105. — [2]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 32. — [3]) E. P. 2278 vom 1. 2. 1895. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 113. — [5]) Electrician; Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 91.

II. Metalle.

16. Lithium.

Lithium lässt sich aus der Schmelze des Chlorids, das frei von Schwermetallen und Magnesium sein muss, aber Alkali- und Erdalkaliverbindungen enthalten kann, leicht rein durch Elektrolyse gewinnen.

Nachdem es schon Brandes[1]) und Davy in geringer Menge erhalten hatten, stellte es so Bunsen[2]) in Gemeinschaft mit Matthiessen 1854 erfolgreich dar. Sie verwandten einen stecknadeldicken Eisendraht als Kathode und eine spitze Gaskohle als Anode. Der Strom wurde von 4—6 Kohlenzinkelementen geliefert. Der am Eisendrahte sich absetzende Regulus wurde von Zeit zu Zeit mit einem vertieften Spatel herausgehoben, in Steinöl abgekühlt und mit einem Messer abgelöst.

Um das Verbrennen des abgeschiedenen Lithiums zu verhindern, führt F. Hiller[3]) den negativen Eisendraht durch den Stiel einer Thonpfeife in deren Kopf. Dieser ist mit einer dünnen Graphitschicht dadurch überzogen, dass er mit einem durch verdünnte Lithium-

---

[1]) Schweigg. J. 8, 120. — [2]) Ann. (1855) 94, 107. — [3]) Lehrbuch d. Chemie. Leipzig 1863, S. 423; vgl. a. Matthiessen, J. prakt. Ch. (1856) 67, 494.

chlorid-Lösung hergestellten dicken Brei bestrichen, an der Luft getrocknet und dann geglüht ist. Die Luft aus der Thonpfeife muss vor Beginn der Elektrolyse entfernt werden. Dem Lithiumchlorid wird etwas Salmiak zugesetzt.

Die leichter schmelzbaren Doppelchloride will auch Guntz[1]) an Stelle des einfachen Chlorids verwenden. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Lithium- und Kaliumchlorid, das bei 450° schmilzt, wird mit 20 V. und 10 A. elektrolysirt.

Die Polzelle von L. Grabau[2]) lehnt sich an den von Hiller vorgeschlagenen Apparat an. Sie ist oben gasdicht geschlossen, wird nach Art einer Taucherglocke ganz in das Bad gesenkt und entlüftet. An der höchsten Stelle ihrer inneren Oberfläche mündet der negative Pol. Die Glocke besteht aus siliciumfreier, feuerfester, die Elektricität nichtleitender Masse (z. B. $^1/_3$—$^2/_3$ Th. Magnesia oder Thonerde) und einem bis zum Schmelzen oder Sintern erhitzten Gemisch von Kalk und Thonerde o. dgl. ($^2/_3$—$^1/_3$ Th.), oder ist damit ausgefüttert. Die Zelle wird nach W. Borchers[3]) beim Dauerbetriebe schnell zerstört.

Aus ähnlichen Gründen bewährt sich der Apparat von Troost[4]) bei länger fortgesetzter Elektrolyse nicht.[5]) Das Schmelzgefäss besteht aus einem gusseisernen, 120 mm hohen und 52 mm weiten Tiegel, der von Anfang an zugleich Kathode sein kann oder es bald wird. Er ist durch einen Deckel luftdicht ge-

---

[1]) Compt. rend. (1893) 117, 732. — [2]) D. P. 41494 vom 10. 2. 1886. — [3]) B. 35. — [4]) Compt. rend. (1856) 43, 921; Ann. Chim. Phys. (1856) 51, 112. — [5]) Vgl. B. 33.

schlossen. Durch dessen eine 5 mm weite Oeffnung wird der negative Pol, durch die andere 31 mm weite ein Blechrohr bis halb in den Tiegel eingeführt. Ein dieses Blechrohr innen bekleidendes Porzellanrohr dient als Hülle für den positiven Pol und zum getrennten Ableiten des Chlors. Dieser Apparat hat manche Aehnlichkeit mit einem später von R. Grätzel[1]) beschriebenen.

W. Borchers[2]) empfiehlt zur Darstellung von reinem Lithium folgende Methode: Man stellt erst das Chlorid oder Sulfat her, befreit es von Schwermetall- und Magnesium-Verbindungen und verdampft die schwach alkalische Lösung in eisernen Gefässen. Die trockene Salzmasse wird unter Zusatz einer geringen Menge Salmiak (um freies Alkali zu neutralisiren) in einem eisernen Gefässe eingeschmolzen, und in diesem als Kathode elektrolysirt. Als Apparat kann jede für die Magnesium- oder Natriumfabrikation als brauchbar empfohlene Vorrichtung Verwendung finden. Bei Benutzung der ersteren empfiehlt es sich, den aus der Feuerung hervorragenden Rand oberhalb des Tiegelflantsches durch Umlegen eines Metallrohres, durch das Wasser geleitet wird, so weit zu kühlen, dass sich von der Gefässwand aus eine schmale erstarrte Salzkruste auf dem Flüssigkeitsspiegel bildet. Emporsteigende Lithiumkugeln setzen sich dann unter diesem Salzrande fest. Man darf die Elektrolyse nicht so lange fortsetzen, bis zwischen Gefässwand und der Porzellanhülle der Kohle durch Lithium Verbindung hergestellt ist. Nachdem sich eine hinreichende Menge Lithium abgeschieden hat, verfährt man wie beim Mag-

---

[1]) D. P. 26962 vom 9. 10. 1883. — [2]) B. 36.

nesium. Zieht man zur Vermeidung von Metallverlusten vor, die Masse im Tiegel erkalten zu lassen, so muss in erster Linie die Form des letzteren konisch sein. Die erstarrende Salzmasse zerreisst und lässt sich durch Hammerschläge auf die Aussenwand des umgestülpten Tiegels leicht entfernen. Die Metallkugeln sitzen an der Innenwand fest. Sie werden mit Messern oder Meisseln losgelöst, um dann in einem Paraffinbade, dessen Temperatur zwischen 180 und 200° gehalten wird, von anhängendem Salze befreit zu werden. Letzteres bleibt am Boden, das Metall steigt an die Oberfläche. Es wird von hier mit durchlochten Löffeln ausgeschöpft, in Benzin gewaschen, um schliesslich, nach nochmaligem Umschmelzen für sich, in kleine Stangen gegossen oder zu solchen ausgepresst unter Gasolin (specifisches Gewicht 0·56) in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt zu werden. $D_{K, qm} = 1000$ A., Spannung 5 V.

Einen für Versuchszwecke bestimmten Apparat, der auch zur Abscheidung von Beryllium und Magnesium dienen kann, hat ebenfalls W. Borchers[1]) beschrieben.

Ein festes Lithium-Amalgam Hg_5 Li erhielten Guntz und Férée[2]) durch Elektrolyse einer Lösung von harnsaurem Lithium.

a) Lithiumpersulfat.

Bei der Elektrolyse von saurem Lithiumsulfat konnte H Marshall[3]) in der Flüssigkeit viel activen Sauer-

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 361. — [2]) Soc. chim. de Paris; Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 173. — [3]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 771.

stoff nachweisen, das Salz aber nicht krystallisirt erhalten.

b) Lithiumcarbid.

H. Moissan [1]) erhitzt im einseitig geschlossenen Kohlenrohr im elektrischen Ofen ein Gemenge von Lithiumcarbonat und Kohle mit 350 A. und 50 V. 10 bis 12 Min. oder mit 950 A. und 50 V. 4 Min. lang, bis zum Auftreten reichlicher Metalldämpfe. Es wird nach der Gleichung



$$Li_2CO_3 + 4\,C = Li_2C_2 + 3\,CO$$

eine weisse Masse von krystallinischem Bruche oder, bei höherer Temperatur, Carbid in geschmolzenen Tropfen im oberen Theile des Rohres, neben Graphit in dem stärker erhitzten Theile, gewonnen. Auch durch Ueberleiten von Acetylen über Lithium, das in einem guten Koksfeuer erhitzt ist, entsteht Lithiumcarbid im Gemenge mit wenig Kohle.

Lithiumcarbid ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel (63 % C), verbrennt unterhalb Dunkelrothgluth, in der Kälte in Fluor, Chlor, Sauerstoff, in gelinder Hitze in Brom- und Joddampf, ferner in Schwefel-, Selen- und Phosphordampf. Arsen reagirt bei Rothgluth, geschmolzenes Kali, Kaliumchlorat und -nitrat unter grosser Wärmeentwicklung, die beiden letzteren unter Feuererscheinung, während concentrirte Säuren sehr langsam zersetzen. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur rasch, bei 100^0 stürmisch unter Entwickelung von Acetylen (578 l auf 1 kg Lithiumcarbid) zerlegt.

---

[1]) Compt. rend. (1896) 122, 362; M.-Z. 265.

17. Natrium.

Natrium kann erhalten werden durch Elektrolyse von Natriumhydroxyd[1]), -chlorid und der Sauerstoffsalze in geschmolzenem Zustande. Natriumhydroxyd und -chlorid sind am geeignetsten, das sonst empfehlenswerthe Carbonat leitet zu schlecht.

Davy[2]), der das Natrium entdeckte, stellte es dadurch her, dass er ein an der Luft feucht gewordenes Stück Aetznatron auf ein mit dem negativen Pol einer Säule von 250 Plattenpaaren von je 15 cm im Quadrat verbundenes Platinblech legte und mit dem positiven Poldraht berührte.

Natriumchlorid wurde wohl zuerst von Ch. Watt[3]) elektrolytisch zersetzt. Der für den Fabriksbetrieb vorgesehene Apparat besteht aus einem eisernen, aussen mit Thon bekleideten oder aus anderem Materiale hergestellten Schmelzgefäss, das mit einer Haube zur Ableitung der Metalle versehen ist. Diese überdeckt den einen Theil des durch eine von oben bis zur Mitte gehende Scheidewand getheilten Schmelzgefässes. Dieser Raum enthält die Kohlenkathode, während sich in dem

---

[1]) Vgl. dazu Janeczek Ber. (1875) 8, 1018. — [2]) Bakerian Lecture 19. 11. 1807; Phil. Trans. (1808) 1; Gilb. Ann. 30, 369 u. 31, 113. — [3]) E. P. 13755 vom 25. 9. 1851.

unbedeckten die Goldanode befindet. Die Zersetzung der geschmolzenen Masse, die das Gefäss zu $^4/_5$ füllt, geschieht durch 10 hinter einander geschaltete Daniell-Elemente.

Einen ähnlichen Apparat hat A. J. Rogers[1]) construirt. Das eiserne Schmelzgefäss und die thönerne Zersetzungszelle sind aber von einander getrennt. In den Kathodenraum kann Wasserstoff oder ein anderes reducirendes Gas eingeleitet werden. Wenn der Apparat genügend haltbar wäre, könnten mit ihm durch 1 elektrische P. in 24 St. 2·5—3 kg Natrium hergestellt werden.[2]) Nichts besonderes bietet der Versuchsapparat von F. Fischer.[3])

Die continuirliche Darstellung von Leichtmetallen wollen J. Omholt und die Chemische Fabrik Gössnitz, Böttiger & Seidler[4]) in folgendem Apparate vornehmen. Ein Flammofen ist durch Scheidewände in von einander isolirte Abtheilungen getheilt. In jeder dieser Abtheilungen sind je zwei feuerfeste, nicht leitende Halbretorten horizontal und parallel derartig auf Unterlagen aus feuerfestem Material neben einander gestellt, dass die Halbretorten durch einen geringen Zwischenraum von der Sohle des Herdes getrennt sind. Je eine Halbretorte nimmt eine Elektrode auf. Die zu zersetzende Halogenverbindung befindet sich geschmolzen auf dem Herd des Flammofens in solcher Höhe, dass die in der Regel aus Kohle bestehenden Elektroden vollständig davon bedeckt sind. Das an den negativen Elektroden sich abscheidende Metall, sowie

---

[1]) A. P. 296357 vom 8. 4. 1884. — [2]) J. Frankl. Inst. (1889) 128, 486. — [3]) Jahresber. (1886) 222. — [4]) D. P. 31728 vom 6. 6. 1885; A. P. 382183.

das an den positiven Elektroden frei werdende Halogen sammeln sich in den entsprechenden Halbretorten an, wo sie von den Feuergasen durch den hydraulischen Verschluss der Schmelze abgeschlossen sind. Die abgeschiedenen Leichtmetalle gelangen durch Rohrstücke in unten liegende, auswechselbare, mit indifferenten Gasen gefüllte Kammern. Desgleichen wird das Halogen unten abgeleitet.

Jablochkoff[1]) umgab die Elektroden mit Rohren, um Chlor und Natriumdämpfe gesondert ableiten zu können. F. Hornung und F. W. Kasemeyer[2]) nehmen als Anode einen Kohlentiegel und halten die Schmelze dadurch immer auf gleicher Höhe, dass sie Chlorid durch die hohle Kathode nachfüllen.

Besser als die bisher beschriebenen Apparate und der von Bull[3]) sind die älteren von Borchers und Grabau, wenn sie auch noch manche Nachtheile besitzen.

W. Borchers[4]) versieht das Zersetzungsgefäss mit einer von einer Muffe umgebenen Oeffnung und zwei rohrförmigen Stutzen. In die Muffe passt eine Porzellandoppelmuffe und in diese ein Eisenrohr, das die Kathode aufnimmt. Das Natrium steigt in dem Eisenrohre in die Höhe und fliesst durch ein seitliches Rohr ab. Der eine Rohrstutzen nimmt die von einem Porzellanrohre umgebene Kohlenanode, der andere ein Rohr zum Nachfüllen eines Gemisches von Natrium- und Kaliumchlorid auf. In dem Apparate kann durch Ströme von 30 bis

---

[1]) Dingl. (1884) 251, 422. — [2]) D. P. 46334 vom 29. 1. 1888. — [3]) E. P. 10785/1892. — [4]) B. 54.

50 A. bei 65—70% Stromausbeute ein nur schwach kaliumhaltiges Natrium gewonnen werden.

Der Apparat L. Grabau's[1]) (Fig. 18) besitzt glockenförmige, aus Porzellan, Chamotte oder anderem feuerfesten, die Elektricität nicht leitenden Materiale gefertigte Polzellen, von deren unterem Rande eine Wand

Fig. 18.

w ausgeht, die die Polzellenwand *p* in einem gewissen Abstande umgiebt und bis über das Niveau der Schmelze reicht, so dass letztere nicht an die äussere Fläche der Polzellenwand *p* treten kann. Durch den auf diese Weise gebildeten Raum wird es vermieden, dass eine elektrische Verbindung zwischen der innerhalb und ausserhalb

[1]) D. P. 51898 vom 8. 10. 1889; E. P. 15792/1889; Zeitschr. ang. Ch. (1890) 396.

der Polzelle befindlichen Schmelze durch die Wandung der Zelle hindurch eintritt. Der elektrische Strom kann somit die Polzellenwand nicht durchlöchern.

Vollkommener sind die im Folgenden beschriebenen neueren Apparate der zuletzt erwähnten Erfinder. Sie erfüllen folgende, von W. Borchers[1]) aufgestellte Bedingungen für die Construction eines guten Apparates. Als Kathodenmaterial ist nur ein feuerbeständiges Metall brauchbar, also vorzugsweise bessere Eisensorten. Der Kathodenraum muss die Ansammlung und Abführung des Metalles gestatten, ohne dass das Metall mit reducirbaren Substanzen in Berührung kommt. Die Wandungen des Kathodenraumes können gleichzeitig als Kathoden dienen, dürfen dann aber an der Aussenseite nicht vom Elektrolyten bespült werden. Die Anode muss aus Kohle bestehen. Der Anodenraum muss eine leichte Abführung des Halogens gestatten. Die Wandungen des ersteren müssen aus einem gegen Halogene und Haloidsalze widerstandsfähigen Materiale bestehen. Die Wandungen des Anodenraumes dürfen nicht mit dem abgeschiedenen Metalle in Berührung sein. Zwischen den Polen dürfen sich in dem Stromwege innerhalb der Schmelze keine Metalltheile befinden. Sämmtliche Apparattheile müssen aus feuerbeständigem Materiale bestehen.

Grabau's[2]) Apparat weicht nur dadurch von seinem älteren ab, dass zwischen der Glocke und deren aufgebogenem Rande ein Kühlkörper mit Rohren für Zu- und Ableitung des Kühlmittels eingesetzt wird. Damit nur die den Wänden zunächst liegenden Theile der Schmelze

---

[1]) B. 56. — [2]) D. P. 45012 vom 14. 7. 1887; E. P. 9904/1887.

erstarren und sie nicht ganz einfriert, ist der Kühlkörper in schwach wärmeleitende Stoffe eingepackt.

Der Apparat von W. Borchers[1]) (Fig. 19), der in zwei chemischen Fabriken benutzt wird, ist aus zwei communicirenden Gefässen zusammengesetzt. Das eine, der Kathodenraum *K*, besteht aus Eisen, das andere, der Anodenraum *A*, aus Chamotte. Damit wurde für die

Fig. 19.

Anoden *a* eine Hülle geschaffen, durch die kein Chlor zur Kathode gelangen kann und die von aussen weder von Schmelze noch von den kräftig reducirend wirkenden Alkalimetallen berührt werden wird. Es war damit auch die Verwendung einer für die Metallansammlung und Ableitung günstigen röhrenförmigen Kathode möglich, auf der sich nur an der Innenseite Metall abscheiden kann, da die Aussenseite überhaupt nicht mit den Elek-

[1]) Zeitschr. angew. Ch. 1893, B. 57.

trolyten in Berührung kommt. Die beiden Gefässe sind durch einen hohlen kühlbaren Metallring *R* und zwei oben und unten auf ihm angebrachte Klammern *Z* zusammengefügt. Das einzige Dichtungsmaterial für derartige Apparattheile ist die durch Abkühlung erstarrte Schmelze. Ein Zerspringen des aus Chamotte bestehenden Apparattheiles wird dadurch verhütet, dass der gekühlte Ring nicht direct mit dem Flantsche des Anodenbehälters *A* in Berührung gebracht wird. Ein dazwischen gelegter Asbestring dient gewissermassen als Dämpfer zwischen den schroffen Temperaturunterschieden beider Apparattheile. Ein Rohr *C* leitet das Halogen ab. Für das Nachfüllen von Salz in festen Brocken ist ein Siebeinsatz *S* vorgesehen, in dessen Boden etwas Asbest eingelegt ist. $D_{K, qm} = 5000$ A.

H. J. Castner[1]), nach dessen Verfahren das meiste Natrium hergestellt wird, hat gefunden, dass bei zu hoher Temperatur des aus geschmolzenem Aetznatron bestehenden Bades seine Absorptionsfähigkeit für das Metall und den Sauerstoff so zunimmt, dass praktisch eine Zersetzung nicht eintreten soll. Infolgedessen darf die Masse nur auf eine die Schmelztemperatur um etwa 20° übersteigende Temperatur gebracht werden, zu gleicher Zeit ist es nothwendig, geeignete Mittel anzuwenden, um das Metall rasch vom geschmolzenen Bad zu trennen. Der Apparat (Fig. 20) besteht aus einem eisernen Topf oder Schmelztiegel *A*, der sich in einem Mauerwerk *R* befindet. In diesem wird die kaustische Soda durch die Hitze eines Gasbrenners *G* geschmolzen.

---

[1]) E. P. 13356/1890; A. P. 452030 vom 12. 5. 1891; D. P. 58121 vom 28. 8. 1890; Eng. a. Min. J. (1894) 57, 580; Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 110.

Der Schmelztiegel ist mit einer oder mehreren Oeffnungen *B* versehen, die dazu dienen, die negative Elektrode *H* aus Metall aufzunehmen, während der Raum *K* mit festem Aetznatron gefüllt ist, um *H* in seiner Stellung festzuhalten. Ein röhrenförmiges Reservoir aus Eisen *C*, das einen Deckel *N* besitzt, ist über der negativen Elektrode aufgehängt. Diese Metallröhre, die *H* umgiebt,

Fig. 20.

bleibt in der Stellung zwischen der negativen Elektrode *H* und der positiven *F*. Die Oeffnung *P* ist zum Entweichen von Gas und zur Einführung eines Thermometers bestimmt, während *S* ein Isolator aus geeignetem Materiale ist. Der Strom wird zugeführt durch *J* und *L*. Die Dimensionen der Elektroden und ihr Abstand müssen der Stromstärke angepasst sein. Wenn Zersetzung erfolgt, steigt das freie Metall in die Höhe und schwimmt

auf der Oberfläche des kaustischen Bades C, von dem es herausgenommen wird mit Hilfe eines einem Schaumlöffel ähnlichen Apparates. Natronhydrat wird von Zeit zu Zeit nachgefüllt.

Nach L. Grabau[1]) bildet sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz ohne weitere Zusätze das von H. Rose und Bunsen beschriebene Natriumsubchlorid, das sich theils oxydirt, theils in Chlorid zurückverwandelt. Seine Bildung wird durch Herabsetzung der Schmelztemperatur verhütet. Diese ist durch Zusatz von Kalium- und Erdalkalichlorid zu erreichen. Das Dreisalzgemisch schmilzt schon unter Dunkelrothgluth und soll bei der Elektrolyse 95% der dem Faraday'schen Gesetze entsprechenden Metallmenge gegen sonst nur 50% geben.

Um das Chlor zu binden, will K. H. W. Hoepfner[2]) Schwermetalle (wie Kupfer oder Silber) als Anode verwenden. Die gebildeten Metallchloride sollen, was unwahrscheinlich ist, am Boden des Tiegels bleiben.

Matthiessen[3]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Alkalimetall- und Calciumgewinnung eine hohe Kathodenstromdichte herrschen müsse.

J. B. Hasenclever & Söhne[4]) unterwerfen das Erz im Gemisch mit einem Reductionsmittel (Kohle, Zink etc.) der Einwirkung von Wärme und von Reibungselektricität (erzeugt durch Influenz-, Reibungsmaschine u. dgl.) oder Inductionselektricität (erzeugt durch einen Ruhmkorff o. dgl.). Um beim Entstehen eines Vacuums

---

[1]) D. P. 56230 vom 20. 9. 1890; E. P. 16060/1890. — [2]) D. P. 30414 vom 21. 3. 1881. — [3]) Ann. (1855) 93, 277; Chem. J. Ser. 8, 107; vgl. a. Böttger d. Linnemann, J. prakt. Ch. (1858) 74, 185. — [4]) D. P. 65921 vom 11. 1. 1891.

im Reductionsraume ein Eindringen von atmosphärischer Luft zu verhindern, steht der Ofen mit einem Cylinder in Verbindung, der mit glühendem Koks gefüllt ist. Fabricirt ist nach diesem Patente sicher nie worden.

M. Sprenger[1]) will durch Elektrolyse der Halogenide der Leicht- oder Schwermetalle im Vacuum oder unter niedrigem Drucke die Halogene schnell entfernen und ihre Abscheidung aus dem Elektrolyten befördern.

Auf das Verfahren und die Apparate von Seidler[2]) zur continuirlichen Darstellung von Leichtmetallen sei verwiesen. Auch der Apparat von Case[3]), dessen Boden und Wände durch erstarrtes oder schwer schmelzbares Salz geschützt sind, bietet kaum etwas Neues.

Nach W. Borchers[4]) kostet eine zur Fabrikation von 100 kg Natrium bestimmte Anlage seines Systems 73.000 M., die Gestehungskosten betragen 230 M.

a) Natriumlegirungen.

(Alkalilegirungen.)

Da die Natriumlegirungen zum Theil dieselbe Anwendung gestatten wie das metallische Natrium selbst und mit weniger Schwierigkeiten zu gewinnen sind, werden sie vielfach technisch hergestellt.

Alkaliamalgam in kleinen Mengen gewannen zuerst Seebeck[5]) und Davy[6]) elektrolytisch.

---

[1]) D. P. 39554 vom 7. 7. 1886. — [2]) Oe. Pr. vom 3. 3. 1887. — [3]) A. P. 503151. — [4]) B. 63. — [5]) Gilb. Ann. (1808) 28, 367. — [6]) Phil. Trans. 1809, 39; Gilb. Ann. 32, 378; 33, 245.

Den ersten Vorschlag zur technischen Darstellung machten G. J. Atkins und E. Applegarth[1]) Die amalgamirte röhrenförmige Kathode nimmt die Salzlösung auf und umschliesst die mit einem Sack umhüllte cylindrische Kohlenanode. An der Innenwand der Kathode rieselt während der Elektrolyse Quecksilber hinab. Befindet sich die zu zersetzende Lösung in einem besonderen Gefässe, so besteht die Kathode aus einem endlosen Bande, etwa aus Kupferblech. Das Verfahren ist auch zur Gewinnung von Erdalkalimetallen und Hydroxyden dieser und der Alkalimetalle verwendbar.

E. Hermite und A. Dubosc[2]) neigen die negative Elektrode, an der das Quecksilber herabfliesst und bilden sie unten rinnenförmig zur Aufnahme des Gemisches von Amalgam und unverändertem Quecksilber aus. In den Rinnen befindet sich Schwefelkohlenstoff, um das Amalgam vor dem Elektrolyten zu schützen und es vom Quecksilber durch die verschiedenen specifischen Gewichte zu scheiden, so dass beide getrennt abgeleitet werden können.

Sehr brauchbar ist der Apparat von A. Sinding-Larsen[3]). Er besteht aus zwei Haupttheilen, den Behältern *b* und *c* (Fig. 21). Die Zersetzungszelle *b* ist ohne Boden und mit einem Auslaufrohre m versehen; durch *b* geht eine als Anode dienende Stange *a*, die aus Kohle, Graphit etc. bestehen kann. Die Zersetzungszelle ist in einem grösseren Behälter *c* angebracht, und zwar so, dass das in diesem sich befindende Queck-

---

[1]) D. P. 64409 vom 7. 10. 1891. — [2]) D. P. 67851 vom 26. 4. 1892; A. P. 501783; F. P. 217887 1891. — [3]) N. P. 2915 vom 4. 7. 1892; E. P. 13499/1894; Chem.-Ztg. (1893) 17, 1601.

silber *K* in einer passenden Höhe in *b* aufsteigen kann. Der Behälter *c* ist weiter mit einem Rohre *i* versehen, das als Zufuhrcanal für den Elektrolyten dient, ferner mit einem Ringe *f*, der den Contact mit dem Quecksilber zu Stande bringt und mit dem negativen Pole in Verbindung steht. Soll Amalgam gewonnen werden, so wird der Behälter *c* mit Petroleum beschickt. Das auf der Anode ausgeschiedene Chlor wird durch *m* aufgesammelt, wo auch die überflussige Flüssigkeit ausfliessen kann. Die mit dem Quecksilber in Berührung kommenden Wände werden vortheilhaft [1]) amalgamirt. Die Anoden können rotiren, damit keine Gasblasen an ihrer activen Seite haften bleiben.

Fig. 21.

c

Neuere Apparate desselben Erfinders, sowie von Castner und Kellner bewegen das Quecksilber, von dessen Oberflachenspannung Vautin Anwendung macht. Alle diese Constructionen kommen viel mehr für die Gewinnung von Alkalihydroxyden als für die von

[1]) E. P. 14910 1894.

-Metallen in Betracht und sollen daher bei ersteren beschrieben werden.

Wichtiger, weil sie natriumreicher gewonnen werden können, scheinen die Blei- und Zinn-Alkalilegirungen werden zu wollen. Sie wurden zuerst von Rogers[1]) hergestellt, der eine Blei-Natriumlegirung mit 17% Na und eine Zinn-Natriumlegirung mit 45 bis bis 50% Na erhalten haben will. Bei einem späteren Verfahren[2]) diente ein auf Weissgluth erhitzter Tiegel aus Graphit oder Kieselerde als Anode, sechs Zinn- oder Bleistangen als Kathoden. So wurden etwa 61% des im Kochsalz vorhandenen Natriums gewonnen. Durch 1 el. P. sollen[3]) in 24 Stdn. 2·5—3 kg Natrium abgeschieden werden (?).

Cl. Vautin[4]) fand die Verwendung von geschmolzenem Blei als Kathode vortheilhafter als die anderer Metalle und konnte damit 10—12%ige Legirungen herstellen. In dem geschmolzenen Salze soll sich nach der Formel $Na\ Cl + Na = Na_2\ Cl$ Natriumsubchlorid bilden. Hulin[5]) führt auf dessen Entstehung die Schwierigkeiten bei der Herstellung von Alkali-Bleilegirungen zurück. Sie sind zu vermeiden durch fortwährenden Zusatz von Bleichlorid zum Bade. Dieses wird im Bade selbst gebildet, indem ausser den Kohlenanoden noch Nebenanoden aus Blei angebracht werden, durch die so viel Strom geschickt wird, dass die zur Bildung des nöthigen Bleichlorids erforderliche Menge Chlor entsteht. Der Process soll

[1]) Proc. Wisconsin Nat. Hist. Soc. (1889); Electrician (1890) 24, 338. Richards' Aluminium; B. 67. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 490. — [3]) J. Frankl. Inst. (1889) 128, 486. — [4]) Soc. Chem. Ind., Lond. Sect. vom 7. 5. 1894; Chem.-Ztg. (1894) 18, 749. — [5]) L'Éclair. él. 1896, 814.

auf diese Weise glatt verlaufen und ausgezeichnete Resultate liefern. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens lässt Hulin[1]) das flüssige Schwermetall durch eine oben erweiterte, in der Achse der Anode befindliche Bohrung in einen am Anodenträger befindlichen Napf fliessen. Der Tiegel hat ein grösseres seitliches Rohr, dessen untere Oeffnung vollständig im Bade liegt, so dass man das Alkalisalz ohne Oeffnung der Chlorkammer einbringen kann. Die Alkali- oder Erdalkali-Schmelze wird gerührt. In Vautin und Modane (Frankreich[2]) wird $D_{qf.} = 0{\cdot}7$ A. verwendet. E = 7 V. 1 P.-Std. erzeugt 0·054 kg Natrium und 0·081 kg. Chlor. Auch Legirungen von Natrium oder Barium mit Zinn oder Zink können nach dieser Methode hergestellt werden.

Cl. Vautin wandte Ströme von 1·4—4 A. und von $3^1/_2$—2 V. an und führte den Process in Stahlbehältern oder in Tiegeln mit Magnesiafutter aus. Seine Apparate[3]) sind weder brauchbar noch neu.[4]) Um den Ablauf der geschmolzenen Legirung zu hemmen oder ganz zum Stillstand zu bringen, umgiebt Cl. Vautin[5]) neuerdings das Ablassrohr ausserhalb des Schmelzgefässes mit einem Schlangenrohre, durch das nach Bedarf ein Kühlmittel geleitet wird. Gegen den Strahl des ausfliessenden geschmolzenen Metalles soll, um seine Oxydation zu hindern, ein reducirendes oder indifferentes Gas geblasen werden.

---

[1]) D. P. 79435 vom 15. 6. 1894. — [2]) Rev. Phys. Chim.; Eng. a. Min. J. (1897) 63, 485. — [3]) E. P. 13568 u. 20404/1893; Industries (1994) 16, 386; J. Soc. Chem. Ind. 1894, 448. — [4]) Vgl. Napier, E. P. 10362/1844; 684/1885. — [5]) D. P. 81710 vom 3. 6. 1894; A. P. 541465 vom 25. 6. 1895.

Bei dem Apparate von J. Stoerk[1]) liegt über dem Feuerraume A (Fig. 22) die gusseiserne Bodenplatte B, darüber die schmiedeeiserne C, die aussen mit einem Rande versehen ist. In dieser Wanne steht der aus feuerfestem Materiale hergestellte viereckige Rahmen E,

Fig. 22.



der innen mit Kohlenplatten F ausgekleidet ist und den gut aufschliessenden Deckel G trägt. Den unteren Abschluss bildet eine Bleischicht H. Die aus Eisen oder Nickel gefertigte Kathode J befindet sich in dem umgestülpten Kasten KL, der an seiner Aussenseite mit Kohlenplatten M abgedeckt ist. Nach unten bilden mehrere V-förmige Leisten aus Kohle N die Fortsetzung

[1]) D. P. 68835 vom 24. 8. 1892.

der Seitenwände des Kastens und verhüten durch ihre Form ein Eindringen von Chlor in diesen. Die Anoden *O* bestehen aus Kohle und sind mit Rinnen und Löchern versehen, wodurch das frei werdende Chlor nach der Aussenseite dieser abgeleitet wird und durch die Rohre *P* entweicht. Durch Rohr *Q* werden die reducirten Metalldämpfe abgeführt. Rohr *S* steht mit einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer in Verbindung.

Hetherington, Hurter & Muspratt[1]) bilden das gusseiserne Schmelzgefäss, auf dem der Deckel isolirt aufgelegt ist, aus zwei Theilen, von denen der untere das Blei aufnimmt, während der obere cylindrische durch Asbest, Kalk u. dgl. von ihm isolirt ist. Zur Abdichtung dieser Verbindungsstelle wird der hier befindliche Flantschrand gekühlt. Für den Ablauf der Legirung und die Regulirung der Bleischicht sind Rohre vorgesehen.

Der Apparat von W. Borchers[2]) der auch zur Herstellung anderer leicht schmelzbarer Legirungen dienen kann, besitzt ein Schmelzgefäss, dessen unterer Theil von einem umgekehrten Hohlkegel, dessen oberer von einem Cylinder mit umgebendem Kühlringe gebildet wird. Der konische Theil enthält terrassenartig über einander liegende Rillen. Die oberste tiefste Rille dient als Sammel- und Schmelzraum für das Blei. Die übrigen sollen das Hinunterrieseln des flüssigen Bleies möglichst verzögern, damit es viel Natrium aufnehmen kann. Das Legirungsgefäss steht durch ein vom Boden ausgehendes Rohr mit einem Sammelbehälter in Verbindung, der durch abgehende Heizgase warm gehalten wird. Lässt man

[1]) E. P. 5831 vom 20. 3. 1891. — [2]) B. 68.

das Blei nicht mehr als 10% Natrium aufnehmen, so kommt man mit einer Stromspannung bis 8 V. aus. Da ausserdem die Apparate verhältnissmässig billig sind, werden die Herstellungskosten des Natriums bedeutend billiger, als wenn man auf Reinnatrium hinarbeitet.

Die Rieselung der flüssigen Metalle bei dem eben beschriebenen Apparate, durch die dem sich ausscheidenden Leichtmetalle eine stets erneuerte, wechselnde Oberfläche zum Legiren geboten wird, so dass es nicht an die Oberfläche der Schmelze kommen kann, ersetzt J. Walter[1]: 1. durch mechanisches Rühren des geschmolzenen Kathodenmetalls; geschieht dieses durch Durchleiten eines Gases, so wird letzteres so gewählt, dass es die Anode gleichzeitig depolarisirt oder mit dem an ihr ausgeschiedenen Elektrolyten nutzbare Producte bildet; 2. dadurch, dass er das flüssige oder geschmolzene Kathodenmetall in dünnem Strahle durch den Elektrolyten fliessen lässt; 3. dadurch, dass er das feste Metall als Kathode in die zu elektrolysirende Lösung oder Schmelze hängt, wobei die von letzterer zugeführte oder durch die Bildung der Legirung frei werdende Wärme ein langsames Abschmelzen der Metalloberfläche bewirkt und immer neue Oberfläche blosslegt. Will man Legirungen aus einer gemischten Schmelze elektrolytisch gewinnen, so kann eine stets wechselnde Oberfläche der Elektrode erreicht werden: 4. durch zeitweises und abwechselungsweises Anreichern der Verbindungen des sich leichter und des sich schwerer abscheidenden Metalls oder Metalloids in der Nähe der Kathode. Man kann auch mehrere der beschriebenen Ausführungsformen

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 385.

...biniren. Mehr als zwei Metalle lassen sich so legiren, wenn man statt des Grundmetalls von vornherein eine Legirung nimmt. Die Legirungen können auch nur vorübergehend zur Erzielung einer anderen Wirkung erzeugt werden. Nach den beschriebenen Verfahren, die bereits 1887 in Deutschland zum Patent angemeldet, ... abgewiesen wurden, können auch die Verbindungen der Metalle mit Phosphor, Silicium und Bor erhalten werden.

... der Elektrolyse im Schmelzflusse schlägt F. M. ...[1] eine Kohlenelektrode vor, die ausgehöhlt und ... mit einem leicht schmelzbaren Metall (Zinn, Blei ... geeigneter Legirung) angefüllt ist. In das Metall ... vergossen wird ein aus schwerer schmelzbarem ... bestehender Stift, der mit der Stromleitung ver... wird.

Um möglichst wenig Spannungs- und Energie... zu haben, führt H. H. Frei[2]) der Kohlen... den Strom erst unmittelbar über der Oberfläche ... geschmolzenen Elektrolyten zu. Ein Abschmelzen ... metallenen Zuleitung wird dadurch vermieden, dass ... schwer gehalten und erforderlichen Falls durch ... gekühlt wird.

b) Natriumchlorat.

Die Darstellung des Natriumchlorats ist schon auf Seite 66 und 68 beschrieben worden.

[1]) D. P. 75964 vom 27. 6. 1893, A. P. 507874. — [2]) D. P. 70871 vom ... 1892, F. P. ... 1892.

c) Natriumhydroxyd.

Die Alkali- und Chlor-Industrie.

Die elektrolytische Herstellung von Alkalihydroxyd und Chlor aus Chloriden[1]) ist theoretisch sehr einfach. Die fabriksmässige Ausführung der Elektrolyse stiess aber Anfangs auf sehr grosse Schwierigkeiten, die jetzt zum grössten Theil, wenn auch noch lange nicht vollständig gehoben sind. Eine lag in der leichten Zerstörung der Anoden durch das Chlor, die andere in der Wahl eines passenden Diaphragmas, das bei kleinem Widerstande gegen Alkalilaugen genügend widerstandsfähig sein musste. Da trotz des Diaphragmas, das man auch zu entbehren gelernt hat, Diffusion der Flüssigkeiten in einander stattfindet, müssen sie möglichst schnell abgeleitet werden. Die weitere Elektrolyse des Alkalihydroxyds kann ferner dadurch verhindert werden, dass es in unlösliche Verbindungen übergeführt wird, oder dass erst elekrolytisch Amalgam erzeugt und dieses ausserhalb der Bildungszelle zersetzt wird.

c[1]) Elektroden.

Lösliche Anoden wird man nur in Ausnahmefällen, wo es sich um gleichzeitige Herstellung eines Metallchlorids handelt, anwenden können. W. Cooke[2]) (oder sein unbekannter Auftraggeber), der erste, der technisch

[1]) Die experimentellen Arbeiten über elektrolytische Zersetzung von Alkalichloridlösungen sind bereits auf S. 41, 42, u. 62—66 erwähnt worden. — [2]) E. P. 13620 vom 3. 5. 1851.

Alkalichloridlösungen zur Sodaherstellung zersetzte, nahm Anoden aus Eisen, Kathoden aus Kupfer und benutzte zugleich dieses Eisen-Kupfer-Element zur Zersetzung der im Anodenraum befindlichen Kochsalzlösung. Auch Stanley[1]) arbeitete mit Eisenanoden. Faure[2]) bekleidete sie mit Kohlenstufen.

Gewöhnlich wird Kohle als Anodenmaterial verwendet.

LeSueur[3]) umgiebt die rohe Kohle einfach mit einer Metallfassung. Die Union Chemical Comp.[4]) führt in Retortenkohlenstücke zur Verbindung mit der Stromzuleitung durch Paraffin oder Glasröhren geschützte Kohlenstifte ein. Die Anoden stehen isolirt auf dem Boden eines als Kathode dienenden Eisentroges und sind mit einer Steinzeugglocke überdeckt. Nach Vorschlägen von Richardson und Holland[5]) werden von dem Electrolytic Caustic Soda and Chlorine Trust Ltd.[6]) (Snodland, Kent) roh zugehauene Retortenkohlenstücke an einem Ende mit zwei Einschnitten versehen, die nach dem Einlegen des Zuleitungsdrahtes mit Blei vergossen werden. Siemens Bros. & Co. und Obach[7]) bohren durch nichtmetallische Elektroden und darüber gesteckte metallische Bügel Löcher, schlagen sie mit einem verzinnten Platinstreifen aus und vergiessen mit einer Legirung (z. B. aus je 1 Theil Wismuth, Blei und Zinn), die sich beim Erstarren ausdehnt. Armstrong[8]) will die Verbindungsstelle von Elektrode und Leitungsdraht durch eine darüber gepresste cylindrische, oben sich

[1]) E. P. 811 vom 5. 4. 1853. — [2]) E. P. 1742/1872. — [3]) A. P. 450103. — [4]) E. P. 23436/1893. — [5]) E. P. 19953/1892. — [6]) Elektrot. Zeitschr. (1893) 14, 306. — [7]) E. P. 14846/1896. — [8]) E. P. 4144 1893.

konisch zuspitzende Kappe verstärken. P. E. Secrétan[1]) erreicht dadurch eine möglichst vielseitige Berührung der fast nie vollkommen regelmässigen Kohlenelektrode mit der Stromzuleitungskappe, dass er diese aus mehreren entweder gelenkigen oder federnden Backen bildet. Diese werden entweder durch das Einschrauben der Elektrode zwischen sie oder durch das Verschrauben einer Mutter auf einem in das obere Ende der Kappe eingeschraubten Kupferstabe oder durch einen um die federnden Backen gelegten Ring mittelst zwischen diesem oder den Backen eingetriebener Keile oder endlich durch eine Schelle gegen die Elektrode gepresst.

Der Retortengraphit ist sehr dicht und deshalb auch ziemlich widerstandsfähig. Wendet man künstliche Kohlen als Anoden an, so muss man ihre Poren verstopfen, damit die Elektrode durch die Gasentwicklung im Innern nicht zerbröckelt werden kann.

Gebr. Capellen[2]) paraffiniren sie, was nicht gerade sehr neu ist. C. Hoepfner[3]) befestigt auf einem grösseren paraffinirten Kohlenträger Retortengraphitabfälle, natürliche und künstliche kleinere Kohlenstücke. Dieses Verfahren, durch das zugleich die Oberfläche vergrössert werden kann, wählt auch E. Steffahny[4]). Er setzt z. B. in das weiche Gemenge von Russ, Theer und gemahlenem Graphit vor der Briquettirung Retortenkohlenstücke ein oder kittet sie auf. Ferner können sie in Nieten oder Löcher der gepressten Kohle nach dem Brennen eingesetzt, auf sie aufgesetzt oder aufgeschraubt werden.

[1]) D. P. 92811 vom 20. 6. 1896. — [2]) E. P. 18521/1896. — [3]) E. P. 17505/1895. — [4]) D. P. 90032 vom 8. 5. 1894.

Auch Kohlenwasserstoffe und andere, von der Fabrikation zurückgebliebene leicht polarisirbare Stoffe werden den Zerfall der Kohlenanoden begünstigen. Sie werden am besten durch Erhitzen, das auch die Structur dichter macht, zersetzt.

Shrewsbury und Dobell[1]) glühen aus 10 Theilen Anthracit, 4 Theilen bituminöser Kohle und 7 Theilen Theer oder Pech durch Formen mit einem Drucke von 1·5 kg auf das Quadratcentimeter hergestellte Platten, je nach der verlangten verschiedenen Leitfähigkeit in Formen bei verschiedenen Temperaturen, z. B. Dielektrices bei 800°, solche von hohem Leitungswiderstand bei 825°, die für galvanische Elemente 4 Stunden lang bei 875°, Platten für elektrolytische Zwecke bei 1000° und dann in Asche eingepackt 4 Stunden bei 1375°. Man kann auch unter einem Drucke von mehr als 20 kg auf das Quadratcentimeter formen, aus den Formen nehmen, in Oefen trocknen und dann glühen. Durch ein vollständiges Zusammensintern bei sehr hoher und lange andauernder Temperatur erhält A. Lessing[2]) elektrolytische Kohlen von stahlähnlichem Aussehen, rein metallischem Klange und so grosser Härte, dass sie auf der Schmirgelscheibe nicht mehr zu schleifen sind und Glas leicht ritzen. Sie leiten den Strom gut und sollen lange Lebensdauer besitzen. Dadurch, dass bei ihrer Herstellung eine Schwindung von mehr als 10% eintritt, ist es sehr schwierig, zusammenhängende grosse Platten zu erzeugen. Bis jetzt können nur solche von 80 cm Länge und 15—20 cm Breite hergestellt werden.

[1]) El. World (1895) 26, 567. — [2]) Privatmittheilung.

Castner[1]) erhitzt die in Holzkohlenpulver eingepackten Kohlenelektroden durch einen Strom von 0·6—0·7 A. auf das Quadratmillimeter Querschnitt. A. C. Girard und E. A. G. Street[2]) nehmen das Erhitzen in einem besonderen Apparate im elektrischen Lichtbogen vor. Das körnige Material kann auch[3]) in einer Kammer, die zwischen einem oder mehreren Elektrodenpaaren als Zwischenelektrode dient, der Einwirkung eines oder mehrerer Doppellichtbogen ausgesetzt werden. Ein nicht oxydirendes und kohlenstoffhaltiges Gas kann ausserdem eingeleitet werden. Koks erhitzt Acheson[4]) elektrisch in einer Art Schachtofen. Liveïng[5]) glüht in einer Chloratmosphäre aus.

Die Oberfläche von Kohlenelektroden vergrössert G. Th. Barnett[6]) dadurch, dass er sie mit Baumwollsammet, der auch noch mit Platinlösung besprengt werden kann, beklebt und diesen dann sammt dem Klebemittel verkohlt.

Neben diesem Zwecke verfolgt Th. Craney[7]) den des Schutzes der Anode gegen Chlor etc., indem er die elektrolytische Wirkung nur auf einen oder mehrere von der Hauptmasse der Anode abgesonderte Theile beschränkt. Die Anode besteht z. B. aus einem mit fest zusammengepresstem Kohlenpulver gefüllten Cylinder, der mit seinem unteren Ende in ein ebenfalls mit Kohlenpulver gefülltes weiteres Gefäss hineinragt, sodass nur die Oberfläche mit dem Elektrolyten in Berührung kommt.

---

1) E P. 19809/1893. — 2) E. P. 13339 vom 8. 7. 1893; D. P. 78926 vom 10. 8. 1893. — 3) D. P. 85135 vom 30. 12. 1893. — 4) A. P. 542982 vom 23. 7. 1895. — 5) E. P. 3743 u. 3744/1893. — 6) D. P. 75221 vom 16. 11. 1893. — 7) D. P. 71674 vom 20. 9. 1892; E. P. 16822/1892; 9295 u. 9297/1893; vgl. A. P. 480491, 487998 u. 504774.

Eine schützende Zelle für den Kohlenkörper kann auch erhalten werden durch Ineinandersetzen von mehreren kegelförmigen Theilen *D* (Fig. 23), die durch Rippen oder Vorsprünge von einander gehalten werden, sodass die an der Elektrolyse theilnehmenden Theile *E* der Anode zwischen den einzelnen kegelförmigen Theilen liegen. Auch kann man das Kohlenpulver in einen dickwandigen Cylinder einpressen, in dessen Wandung schräge Oeffnungen angebracht sind.

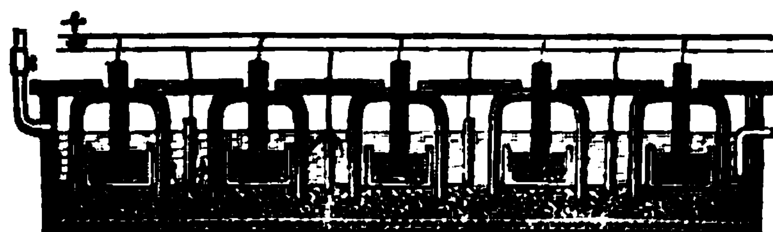
Fig. 23.

Diese Anode verwendet Th. Craney[1]) in einem mit Diaphragma versehenen Zersetzungsapparat. Der pulvrige Anodenstoff bedeckt den von der elektrolytischen Scheidewand gebildeten Boden. Die Anodenröhre ist oben zur Abführung des Chlors durchbohrt. Eine andere compendiöse Construction[2]) soll gestatten, fehlerhaft gewordene Anodenzellen ohne Betriebsstörung durch frische zu ersetzen. Das Anodenrohr wird in ein grösseres, durchlochtes cylindrisches Gefäss, in das der Elektrolyt vom Boden aus tritt, eingehängt. Dieses ist umgeben von Asbest und dieser wieder von einem als Kathode dienenden Drahtnetzmantel. In einem aus Eisenstaben und einem Ringe gebildeten Käfig wird das Ganze in einem grösseren eisernen Kathodenbehälter aufgehängt, durch dessen Deckel mehrere solcher Anodenzellen gehen. Ein anderer Apparat[3]) hat ein horizontales

[1]) D. P. 75917 vom 9. 5. 1893. — [2]) E. P. 9731/1894. — [3]) E. P. 9949/1894.

Diaphragma, das auf einem auf Eisenstäben ruhenden Drahtnetze liegt. Letzteres bildet die Kathode. Als Anode dienen Stücke von Retortengraphit, die auf dem Diaphragma liegen, und denen der Strom durch zahlreiche Graphitmassen zugeführt wird, die in Thonröhren eingeschlossen durch den Deckel der Zelle gehen. Die den einzelnen neben einander geschalteten elektrolytischen Zersetzungszellen zuströmenden Elektricitätsmengen können[1]) in der Weise geregelt werden, dass in die Stromzuleitung für die einzelnen Zellen Widerstände eingeschaltet werden, die dem abnehmenden Salzgehalte

Fig. 24.



des die Zellen ununterbrochen durchfliessenden Elektrolyten entsprechen. Bei der einfachsten Construction[2]) (Fig. 24) reichen die Scheidewände für die einzelnen Zellen nicht ganz bis auf den Boden und dienen die Kathoden als Wände zur Regelung des Flüssigkeitslaufes. Viele Einzelheiten dieser Constructionen hat Th. Craney ferner angegeben.[3])

Auch Roberts benutzt als Anoden Kohlenstäbe, die in Kohlenklein eingepackt sind.[4]) Die Anoden-Kohlenstäbe kommen[5]) in einen von Drahtgaze um-

---

[1]) D. P. 73637 vom 28. 12. 1892 u. D. P. 78539 vom 9. 5. 1893; A. P. 488708. — [2]) A. P. 496864. — [3]) D. P. 77349 u. 79658; E. P. 9296, 11105—11108 u. 17127/1893; E. P. 6426/1894; A. P. 496863, 496865, 498768—498771. — [4]) Vgl. auch Kellner, später bei Diaphragmen. — [5]) A. P. 522614 vom 10. 7. 1894.

gebenen Kanevas-Sack, der mit einem Brei aus feinstem Anthracitpulver oder dgl. und alkalischer Wasserglaslösung ausgekleidet ist und in ein mit Salzlösung gefülltes, als Kathode dienendes Gefäss eingehängt wird. In der Mittelabtheilung dreischenkliger oder dreitheiliger Apparate kann als Diaphragma auch[1]) eine Schicht desselben Salzes dienen, dessen Lösung in den beiden anderen Abtheilungen elektrolysirt werden soll.

Cutten[2]) verbindet die positiven Kohlenstäbe mit einem horizontalen Block, der mit Haupt- und Seitencanälen versehen ist. Um einen Kurzschluss durch die Flüssigkeit zu verhindern, kann sie nur in Tropfen austreten.

W. Spilker[3]) combinirt für Anoden Kohle mit Blei und will dadurch die zerstörende Gaspolarisation aufheben. Stäbe beider Stoffe sind derart nahe aneinander gerückt und ausserhalb oder auch innerhalb des Elektrolyten durch eine gemeinsame Leitung mit einander verbunden, dass beide an der Elektrolyse theilnehmen. Die Blei-Kohlen-Anode erleidet z. B. während der Elektrolyse von Kochsalz folgende Veränderungen: Das Blei bedeckt sich im Anfange mit einem weissen Belag von Bleichlorid, der aber allmählich in einen nicht sehr festen braunen Ueberzug von Bleisuperoxyd übergeht, und ebenso bedeckt sich die Kohle mit einem fest anhaftenden Belage von Bleisuperoxyd. In dem Maasse, wie diese Bildung des Superoxyds fortschreitet, erhöht sich die Spannung, d. h. die Gaspolarisation nimmt ab und wird auf Kosten des ganz allmählich zerstörten Bleis auf-

---

[1]) A. P. 522615—522618 vom 10. 7. 1894. — [2]) A. P. 480191. — [3]) D. P. 73221 vom 29. 7. 1893.

gehoben. In der combinirten Anode kann die Kohle auch durch Platin ersetzt werden. Bei einem Versuche zur Kaliumchloratherstellung[1]) mit dieser combinirten Anode stieg die Spannung Anfangs von 0·8 auf 1·8 V., nahm dann aber bei monatelangem Betriebe nicht mehr erheblich zu. Die Ausbeute an Chlorat stieg von 33·3% im Anfange auf 95% nach 36 Stunden. Die Kohle blieb intact, nur das Blei wurde zerfressen.

Platin ist als Elektrodenmaterial im allgemeinen zu theuer. Billige und doch widerstandsfähige Elektroden, zu denen man grosse Strommengen zuleiten, und deren beide Flächen man ausnutzen kann, erhält W. C. Heraeus[2]) dadurch, dass er ein dünnes Platinblech zur Verbindung zweier oder mehrerer mit gut leitendem Materiale gefüllter Platinröhren innerhalb des Bades benutzt. Ausserhalb erfolgt die Verbindung durch leitende oder nichtleitende Querstege. A. Henneton[3]) spannt in einen gegen das Bad isolirten Rahmen aus gut leitendem Materiale Platindrähte ein. C. Kellner[4]) belegt Kupfer-, Tombak- oder Phosphorbronzeplatten mit Platinfolie (vgl. S. 56). Dieser Vorschlag verdient besondere Beachtung, seitdem es gelungen ist, $^1/_{100}$—$^1/_{200}$ mm starke Folie herzustellen, die bei 1 qm Fläche nur 300—400 g wiegt. F. Störmer[5]) hält die Folie durch eine isolirende Substanz, wie Lack, Pech, Guttapercha oder Glas zusammen. Sénet[6]) überzieht Porzellan mit Platin, indem

[1]) Zeitschr. angew. Ch. 1894, 89. — [2]) D. P. 88341 vom 27. 10. 1895. — [3]) D. P. 68818 vom 3. 1. 1892. — [4]) D. P. 77128 vom 23. 9. 1893; E. P. 19542/1893. — [5]) N. P. 4698 vom 28. 12. 1895. — [6]) Elektrot. Zeitschr. (1889) 10, 454.

er es mit salzsäurehaltiger Platinchloridlösung bestreicht und 20 Min. lang in einer Muffel auf 1000—1200° erhitzt.

Fitz-Gerald[1]) schlägt seine schon länger für Elemente und Accumulatoren[2]) gebrauchte Lithanode in Gemeinschaft mit Falconer jetzt auch als Anode zur Elektrolyse von Chloridlösungen vor, nachdem er sich schon vorher[3]) dazu Bleisuperoxyd hatte patentiren lassen.

C. Hoepfner will die bereits von Uelsmann[4]) für Bunsen-Elemente empfohlenen Anoden aus Ferrosilicium[5]) mit oder ohne Kohle verwenden. Es genügt auch,[6]) Eisen mit Ferrosilicium zu überziehen. Zu dem Zwecke wird eine siliciumhaltige Schmelze, die bis nahe zum Schmelzpunkte des Gusseisens erhitzt ist, mit Eisen als Kathode und Kohle als Anode elektrolysirt. Um mit derartigen Platten (von 1 m Länge, 1 m Breite und 5 cm Dicke) oder solchen aus Kohle Apparate aufzubauen, die billig, einfach und compendiös, für hohe Polspannungen verwendbar sind und den Gebrauch bequemer und einfacher Membranen (wie Asbestpappe) ermöglichen, schlägt C. Hoepfner[7]) folgende Anordnung (Fig. 25) vor. Die Elektroden sind auf einer oder auf beiden Seiten mit nahe bei einander liegenden parallelen Nuten versehen, die möglichst tief sind und sich nach innen oder hinten erweitern, z. B. in Form von Schwalbenschwänzen. Die Oberflächen der allein zur Wirksamkeit kommenden inneren Flächen der Nuten können noch

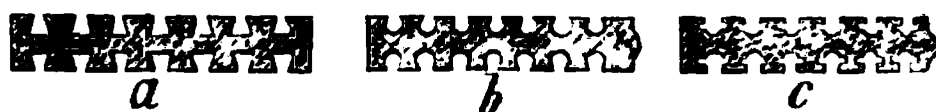
---

[1]) E. P. 1246/1890. — [2]) Vgl. Bd. I, S. 43 u. 299. — [3]) E. P. 11242/1886; A. P. 357659. — [4]) Vgl. Bd. I, S. 96. — [5]) D. P. 68748. — [6]) D. P. 77881 vom 22. 9. 1891. — [7]) D. P. 89782 vom 25. 11. 1894.

durch Riffelung vergrössert werden (Fig 25 c). Mehrere solcher Platten werden unter Zwischenlage von Membranen mit ihren Nuten auf einander gelegt und zusammengepresst. Der Elektrolyt befindet sich in den durch die Nuten gebildeten Canälen.

Auch aus Mehrfachschwefeleisen will C. Hoepfner[1]) Anoden herstellen. Sie werden entweder aus Schwefelkiesblöcken herausgeschnitten oder aus Schwefelkiespulver und einem Bindemittel durch eine Presse geformt oder schliesslich aus geschmolzenem Schwefelkies, eventuell unter Zusatz von Schwefel, in Formen gegossen. Ferner schlägt er[2]) Bor, Chrom und Wolfram vor.

Fig. 25.



Magneteisenstein oder Ilmenit oder künstlich erhaltenes Eisenoxyduloxyd empfiehlt H. Blackman[3]) als Anode für Alkalisalz-Lösungen oder -Schmelzen. Man kann auch eine Eisenplatte mit einer durch Guss hergestellten Schicht solchen magnetischen Eisenoxyds überziehen.

Reines oder unreines Chromphosphid betrachten T. Parker und A. E. Robinson[4]) als geeignetes Anodenmaterial für Alkalichlorid- oder Zinkchloridlösungen.

A. le Royer, A. E. Bonna und P. v. Berchem[5]) construiren die Elektrode jalousieartig, sodass die an der unteren Kante der einzelnen Jalousiestäbchen sich

[1]) D. P. 65478 vom 13. 11. 1890. — [2]) E. P. 9079/1891. — [3]) A. P. 568231 vom 22. 9. 1896; D. P. 92612 vom 7. 8. 1895. — [4]) E. P. 6007 vom 28. 3. 1892. — [5]) D. P. 91175 vom 25. 6. 1896.

entwickelnden Gasbläschen nicht unmittelbar nach aufwärts steigen und sich vermischen, sondern der Plattenneigung folgend nach aussen gleiten. Zu diesem Zwecke ist jede der Platten am unteren Theil mit einem Isolirmaterial überzogen, am zweckmässigsten derart, dass dieses sowohl die Vorderkante wie den vorderen Theil der Oberseite bedeckt, so dass an diesen Stellen die Gasentwicklung ausgeschlossen bleibt.

Um den von oben in das Zersetzungsgefäss einfliessenden Elektrolyten der Wirkung des Stromes vollkommen und fortschreitend aussetzen zu können, gestaltet E. Peyrusson[1]) die eine oder beide Elektroden schraubenförmig mit nahe an einander liegenden Windungen. Die innere Elektrode wird von einem porösen Gefässe, dessen innerer Durchmesser gleich dem der Elektrode ist, umgeben. Dieses Diaphragma passt in den Innenraum der äusseren Schraube, deren Windungen durch äussere Stäbe oder eine Wand gestützt werden. Das Ganze steht in einem äusseren Gefässe aus Porzellan, Holz oder Metall, das innen mit Asbesttuch ausgelegt ist.

Den Elektrolyten will E. Straub[2]) temperiren durch Erwärmung oder Abkühlung der Elektroden selbst. Diese sind entweder hohl oder so angeordnet, dass ihre an der Elektrolyse nicht theilnehmende Seite von kaltem Wasser oder von Dampf bespült wird. Gautier[3]) lässt den Elektrolyten in Röhren durch die Anode fliessen, während die sich drehende Kathode durch Wassercirculation gekühlt wird.

---

[1]) D. P. 87338 vom 30. 10. 1895. — [2]) D. P. 78662 vom 23. 7. 1893. — [3]) E. P. 10032/1894.

C. Hoepfner[1]) leimt Retortengraphitabfälle mit einer nichtleitenden Kittmasse (z. B. Asphalt) pflastersteinartig zusammen oder befestigt sie bürstenartig auf einer Unterlagsplatte. Dann wird eine Seite durch Einreiben mit Graphit leitend gemacht und galvanisch mit einem Metallüberzuge versehen. Die Anwendung derartig hergestellter doppelpoliger Elektroden soll folgende Vortheile bieten: 1. In einem Bade mit *n* Elektroden erhält man *n*—1 elektrisch gleichwerthige Zellen, bei denen alle Spannungsverluste in Wegfall kommen; 2. wird eine gleichmässige Vertheilung der Stromstärke bewirkt; 3. wird die Möglichkeit von Stromverlusten durch schlechte Contacte vermindert; 4. wird die Construction der Bäder vereinfacht; 5. wird die directe Anwendung hochgespannter Ströme möglich; 6. kann an Leitungsmaterial gespart werden; 7. kann Abfall von Kohlen verwendet werden; 8. können beliebig grosse Elektroden auf diese Weise hergestellt werden.

Um die Abnutzung zu vermeiden, schlägt Wilson[2]) Flüssigkeitselektroden vor. Die Flüssigkeit fliesst durch nichtleitende poröse oder fein gelochte Rohre durch das Elektrolysirgefäss oder durch Trichter in dieses ein. Der hohe Widerstand solcher Elektroden ist ein grosser Nachtheil.

Als Kathode verwendet Greenwood[3]) Kupfer. Drake[4]) nimmt amalgamirtes Kupferdrahtnetz und umgiebt damit einen die Salzlösung enthaltenden porösen Tiegel, der in einem Eisengefässe steht. Gewöhnlich ist die Kathode aus Eisen. E. Andreoli[5]) füllt den

---

[1]) D. P. 90636 vom 30. 3. 1896. — [2]) A. P. 556038 vom 10. 5. 1896. — [3]) S. später unter Diaphragmen. — [4]) E. P. 11644/1894. — [5]) E. P. 18597/1891.

Zwischenraum zwischen einem Eisen- und einem coaxialen Thoncylinder mit Eisenfeilspänen oder Kupfergaze, die Kathode sind. Die Anoden aus Kohle und Platin befinden sich im Thoncylinder.

Um den Widerstand zu verringern, ordnet E. Andreoli[1]) eine Hilfskathode an. Das Diaphragma wird aus gut leitendem Stoffe (z. B. poröser Kohle oder Drahtgaze) hergestellt und mit der Kathode durch einen Leiter verbunden, der geringeren Querschnitt hat als der, welcher die Kathode mit der Stromerzeugungsmaschine verbindet. Die Hilfskathode wird durch den infolge ihrer elektrischen Verbindung mit der Hauptkathode an ihr sich abscheidenden Wasserstoff gegen chemische Angriffe geschützt. Damit dieser Schutz nach Unterbrechung des Stromes fortbesteht, ist die Hilfskathode noch mit dem negativen Pole einer besonderen Batterie verbunden, an deren positiven Pol die Anode angelegt ist.

Greenwood[2]) gruppirt eine Anzahl Kohlenkathoden ringförmig. Im Mittelpunkt steht eine poröse Zelle, die mit Wasser gefüllt ist und Kohle als Anode enthält. Im äusseren Gefässe befindet sich concentrirte Kochsalzlösung.

c[2]) Diaphragmen.

Für die Ursachen der Zerstörung von Diaphragmen ergeben sich Anhaltspunkte aus den Arbeiten von Warburg und Tegetmeyer[3]), deren Resultate von Roberts-Austen[4]) bestätigt und erweitert wurden.

[1]) D. P. 69720 vom 31. 12. 1892; E. P. 1661/1893; A. P. 512266. — [2]) E. P. 14239/1888. — [3]) Wied. Ann. (1884) 21, 622. — [4]) Engin. (1895) 59, 742.

An Stelle der gewöhnlichen Thonzellen empfiehlt Haeussermann[1]) solche aus Pukall'scher Masse,[2]) da sie sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien und sehr durchlässig sind. Bei viertägigem Digeriren mit 15%iger Natronlauge bei 90° gingen nur sehr geringe Mengen Thonerde und Kieselsäure in Lösung. Ihr Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei Anwendung von Retortenkohle kleiner als der gewöhnlicher Thonzellen.

Die Société Outhenin Chalandre Fils et Cie.[3]) legt als Diaphragmen an beiden Enden offene Thonröhren schräg durch zwei gegenüberliegende Wandungen eines wasserdichten Behälters, der in einen ebensolchen zweiten gesetzt ist. Die Dichtung zwischen Röhren und Wandungen erfolgt durch Gummiringe, indem durch einen Bügel, der sich gegen das eine Ende der Röhren stützt, ein Bolzen geht, dessen eines hakenförmiges Ende in einen Schlitz der in den Röhren liegenden Kathodenplatten eingreift. Die Anoden sind zwischen die Röhren gehängt. Aehnlich verwenden Gall und Montlaur[4]) horizontale poröse Röhren mit Anoden innen und Kathoden draussen. Der Elektrolyt tritt in ein Ende des Rohrs von unten ein. Die Gase steigen in einer Art Glocke auf, die durch den oberen Theil des Rohres gebildet wird. Die Röhren können auch vertical in dem geschlossenen Kathodenraum stehen.

Silvey[5]) imprägnirt poröse Platten an ihren Rändern mit einer gegen chemische und elektrolytische Einflüsse widerstandsfähigen Masse.

---

[1]) Zeitschr. angew. Ch. 1893, 393; 1894, 9. — [2]) Ber. (1893) 26, 1159. — [3]) D. P. 73964 vom 26. 8. 1893; E. P. 15906/1893; A. P. 511682. — [4]) F. P. 240697. — [5]) A. P. 524843 vom 21. 8. 1894.

Sehr haltbar und genügend porös sind nach Breuer[1]) Diaphragmen aus Portlandcement. Er wird mit Braunstein- oder Koksstücken, mit Kuhhaaren oder Wollengarn vermischt. Man kann auch Salze oder Salze und Säuren zufügen, und diese nach dem Erhärten auslaugen. Ein ähnliches Diaphragma verwendet Hurter[2]) in seinem für die Kaliumchlorat-Fabrikation bestimmten Apparate. Carmichael[3]) tränkt ine Gewebe (z. B. aus Asbest) mit Portlandcement oder mischt diesen mit der Faser.

Asbest wird sehr häufig als Diaphragmenmaterial verwendet. Roberts und Mc. Graw[4]) bedecken Asbestgewebe auf beiden Seiten mit Asbestpappe, überziehen mit Leinwand, lassen 24 Stunden in Salzsäure von 12° Bé. liegen, quetschen in der Säure aus und walzen, waschen dann aus und machen flach.

Andreoli[5]) lagert Scheidewände aus Asbest, Kieselguhr oder porösem Porzellan eng zwischen Kathoden aus Eisen oder Kohle und Anoden aus Retortenkohle. Letztere werden mit Bleiglättekitt in Löcher des Deckels eingesetzt, ihre Verbindung mit den Leitungsdrähten mit Bindfaden umwunden und mit Paraffin überzogen.

Um die Membran (Asbestpappe, Pergament, Glaswolle etc.) zu versteifen, wird sie von Kiliani, Suter, Rathenau und Elektrochemische Werke[6]), sowie Pieper[7]) zwischen Glas- oder Porzellanstäben eingeklemmt. Diese passen in Nuten von zwei oder mehreren Rahmen, die sie zu Kästen vereinigen, hinein und werden darin durch ein übergezogenes Gummi- oder Metallband

---

[1]) E. P. 19775/1892. — [2]) Siehe S. 69. — [3]) D. P. Anm. C. 5055. 1894. — [4]) E. P. 20111/1890. — [5]) E. P. 12662/1893. — [6]) E. P. 15276/1894. — [7]) D. P. 78732 vom 20. 1. 1894.

festgehalten. Diese Diaphragmen, die vielleicht in Bitterfeld in Gebrauch sind, können auch liegend benutzt werden, sodass sie canalartige Zellen im Elektrolysirgefässe bilden. Die vierte, am Boden oder einer anderen Gefässwand befestigte Seitenwand kann dann aus Holz oder Aehnlichem bestehen.

Sehr widerstandsfähige und gasundurchlässige Diaphragmen erhält Riekmann[1]) dadurch, dass er die Kathode mit einer dünnen Lage von Asbest, Tuch oder Pappe bedeckt, einen Thonrahmen auflegt und diesen mit feinem Sand, Salz oder dergleichen ausschüttet. Dieses Material füllt die Zwischenräume der Asbestlage allmählich aus und drängt sie dicht gegen die Kathode. Aehnlich verfährt Waite[2]).

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]) versehen osmotische Diaphragmen (z. B. aus Asbest) mit jalousieartigen Streifen aus dichtem, nicht osmotischem Materiale. Die Streifen gehen schräg nach oben, und zwar so, dass der tiefste Punkt eines Jalousiestreifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächsten darunter liegenden Streifens. Da die Gasblasen an den undurchlässigen Streifen aufwärts steigen, genügt ein verhältnissmässig dünnes osmotisches Diaphragma zur ausreichenden Trennung der Zersetzungsproducte. Diesem im Principe ähnlich ist das Diaphragma von J. C. Richardson[4]).

J. Wiernik[5]) bringt zwischen zwei oder mehrere über einander liegende Asbestgewebelagen dünne Schich-

---

[1]) D. P. 80454 vom 17. 7. 1894. — [2]) E. P. 13756/1894; s. a. später unter c[3]). — [3]) D. P. 73688 vom 11. 6. 1893. — [4]) E. P. 12857/1893. — [5]) D. G.-M. 17858 vom 2. 9. 1893.

ten von Asbestfaser, Kieselguhr, Kaolin etc. H. Riquelle[1]) taucht reines Asbestgewebe zuerst in siedendes Wasser, überzieht es dann allseitig mit Kaolinbrei, walzt, schneidet in Stücke, presst diese zu nahtlosen Hohlkörpern und brennt sie wie Porzellan.

Fig. 26.

Eine eigenthümliche poröse Scheidewand verwenden Greenwood[2]) und das Caustic Soda and Chlorine Syndicate Lim[3]). Die als Kathode dienende Gefässwand der kreisrunden Zersetzungszelle *a* (Fig. 26) besteht aus irgend einem Metall, ausser Eisen (z. B. Elektrolyt-Kupfer) mit einer inneren Verkleidung aus Kohle *b* oder nur aus Eisen. Von dieser ist der als Anode dienende Metallkohlencylinder *d* (aus Letternmetall mit Bedeckung von Retortenkohlenstücken, deren Poren durch Einreiben von Bleisuperoxyd verstopft sind) durch eine isolirende Platte *f* (Schiefer) getrennt. Das Diaphragma *g*, das das Gefäss in einen Anodenraum *h* und in einen Kathodenraum *i* theilt, wird gebildet durch eine Anzahl über und in einander angeordneter, mit Asbest oder pulverisirtem Speckstein *k* gefüllter V-förmiger Porzellantröge *j*. Das Diaphragma soll geringen Wider-

[1]) D. P. 76704 vom 25. 11. 1893. — [2]) E. P. 18990/1890 u. 2184,1891 — [3]) D. P. 62912 vom 10. 4. 1891, vgl. a Industries 12, 210; Zeitschr. angew. Ch. 1892, 217

stand besitzen und das Entweichen von Chlor wirksam verhindern. Zwei gesonderte gesättigte Kochsalzlösungen durchfliessen beständig mehrere solcher mit einander verbundenen Zersetzungsgefässe, indem sie durch die Rohre *e* und *m* eintreten und in den Räumen *h* und *i* schnell aufwärts steigen, wodurch die Polarisation auf ein Minimum herabgemindert wird. Der Zersetzungsapparat kann auch aus einem einzigen Gefässe von rechteckigem Querschnitt bestehen und ist dann durch Anoden- und Kathodenplatten, die, wie die Diaphragmen, quer durch den Behälter bis zu seinen Seitenwänden reichen, in eine Reihe von Anoden- und Kathodenräumen getheilt. Die Kathoden bilden in diesem Falle nicht die Gefässwände und sind nicht mit Kohle bedeckt. Der Leistungswerth des Verfahrens soll[1]) etwa 75% betragen, die Kosten der Zerlegung von 1 t Salz 3 £ 7 s. 8 d.

Das lange gesuchte Ideal eines Diaphragmas will C. Hoepfner[2]) in Glimmerplatten gefunden haben, die mit kleinen, zahlreichen, in nahen und am besten gleichmässigen Abständen von einander stehenden Löchern versehen sind. Sie sollen gleich gut für Elektrolyse wässriger Lösungen, stark ätzender Flüssigkeiten und geschmolzener Salze verwendbar sein, den Elektrolyten gut durchlassen, geringen elektrischen Widerstand und neben Elasticität bedeutende Festigkeit trotz grosser Dünne der Platte besitzen.

Kellner[3]) hat Diaphragmen aus Schiefer oder Glas vorgeschlagen, die so durchbohrt sind, dass die

---

[1]) Chem.-Ztg. (1892) 16, 50; Kritik des Verfahrens von Léonardi, Electricien (1891) [2] 27 u. 194. — [2]) D. P. 83980 vom 18. 7. 1894. — [3]) E. P. 9846/1892.

Löcher in dem einen Diaphragma auf die festen Stellen in dem andern treffen. Die Diaphragmen befinden sich in Rahmen, diese zwischen Scheidewänden, die an der einen Seite eines eisernen Kathodentrogs angegossen sind und nicht ganz bis zur anderen gehen. Den Raum zwischen den Diaphragmen füllt gepulverte Kohle, in der als Anoden Kohlen-Stäbe oder -Platten stecken.

Geringen Leitungswiderstand und praktisch unbegrenzte Dauer haben nach Anciennes Salines domaniales de l'Est[1]) Diaphragmen aus künstlich hergestellten und natürlich vorkommenden Erdalkalicarbonaten, besonders aus Kalkstein, oder Gemischen von Kalksteinpulver und gebrannter Magnesia.

Parker[2]) will Diaphragmen aus Flussspath- oder Kryolith-Wolle herstellen.

Ein gallertartiges Diaphragma schlägt Roberts[3]) vor. Kohlenpulver wird mit Wasserglaslösung von 25—30° Bé. und 2—4% Natriumhydroxyd (um die Coagulirung der Kieselsäure zu hindern) gemischt. In einem eisernen Kathodengefässe umgiebt dieses in einem Sack aus Drahtnetz oder Asbest eingeschlossene Diaphragma ein poröses Thongefäss, das, in festes Kochsalz eingebettet, die Kohlenanode enthält.

J. Hargreaves und Th. Bird dichten eine auf einem Drahtgewebe befindliche Asbestschicht durch ein Kalksilicat[4]) oder -Phosphat.[5]) Es kann auch[6]) auf der Innenfläche eines aus Drahtgewebe oder gelochtem Metall bestehenden Gefässes ein Brei aus Asbest, Pflanzen-

---

[1]) D. P. 82352 vom 28. 8. 1894. — [2]) E. P. 6605/1893. — [3]) E. P. 20111/1892 u. 13858/1894. — [4]) E. P. 5198/1893; D. P. 85154; Lum. él. (1894) 52, 229. — [5]) E. P. 14131/1893. — [6]) E. P. 18039/1892.

fasern u. dgl. und darauf eine steinartig werdende Substanz, wie Portlandcement oder Thon und Wasserglas aufgetragen werden.

Kohlendiaphragmen, die bei Elementen schon länger bekannt sind,[1]) schlagen Andreoli[2]) und P. L. Hulin[3]) vor.

Nach W. Löb[4]) besitzen diese die Eigenschaften durchlässiger Wandungen und metallischer Mittelleiter gleichzeitig, weil durch die Poren die Jonen frei hindurchgehen, während an den festen Theilen Elektrolyse, Ausbildung von Anode und Kathode auftritt. Bei directer Verwendung als Kathode (Anode) wirkt die ganze Oberfläche des Kohlecylinders, sowohl Innen- wie Aussenseite, als Kathode (Anode). Die Abscheidung aller Jonen, seien sie nun im Cylinder oder ausserhalb, regelt sich nach den Gesetzen der Haftintensität. Bringt man Kathode (Anode) mit dem Kohlecylinder in metallische Berührung, sodass beide dasselbe Potential erhalten, so wirkt dieses ganze System als Kathode (Anode); nur deren Oberfläche ist vergrössert worden.

Seife, in Platten gegossen, mit oder ohne Einlagen von Glaswolle oder Asbest, schlägt C. Kellner[5]) als Diaphragmensubstanz vor. Sie ist in Kochsalz- und Natriumhydratlösung unlöslich, sodass eine Diffusion von Aetznatron so gut wie vollständig vermieden wird.

Diaphragmen aus Pergament sind häufiger angewendet worden, gegen Laugen aber nicht genügend widerstandsfähig. Die Vereinigten Chemischen Fa-

---

[1]) Vgl. z. B. Bd. I, S. 88. — [2]) Vgl. S. 199. — [3]) D. P. 81893. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 185. — [5]) D. P. 79258 vom 19. 4. 1894; E. P. 7801/1894.

briken Leopoldshall Act.-Ges.[1]) versehen sie deshalb mit einem Belag von Oxychloriden. Dieser wird durch die Elektrolyse selbst hergestellt. Man setzt zu der alkalischen Anodenflüssigkeit 2% Calciumchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w., trennt sie von der Aetzalkali enthaltenen Kathodenflüssigkeit durch Pergament, Asbestgewebe etc. und elektrolysirt. Aehnlich vermindert A. J. Lehmann[2]) die Porosität von Diaphragmen dadurch, dass er in den Poren ein im Elektrolyten unlösliches Salz niederschlägt.

Nitrirtes Pergament, das von Chlor nicht, wohl aber von Aetzalkalien angegriffen wird, verwendet C. Hoepfner[3]) als Diaphragma nach dem Anodenraume zu, während nächst der Kathodenabtheilung nicht nitrirtes dient. Dieses Diaphragma wird besonders bei der Gewinnung von Chlor aus den mit Schwefelsäure versetzten Calciumchloridlaugen vom Weldon- und Ammoniaksodaverfahren vorgeschlagen. Auch Salzsäure, die durch Zusatz von wässeriger oder Einblasen von gasförmiger immer gleich concentrirt erhalten wird, kann auf diese Art zersetzt werden. Meist werden erst die fertigen Gewebe nitrirt. Nach E. Steffahny[4]) ist es aber vortheilhafter, die vegetabilischen Rohmaterialien für sich zu nitriren, und erst dann, zweckmässig unter Mitbenutzung mineralischer Stoffe, wie Asbest oder Glas, zu dem Gewebe zu vereinigen. Die Nitrirung wird dadurch gleichmässig, selbst bei dicken Geweben. Der Widerstand, den die Tücher dem Strome bieten, kann nach Belieben variirt werden.

---

[1]) D. P. 64671 vom 9. 11. 1890. — [2]) A. P. 483692; vgl. Bd. 1. S. 66. — [3]) D. P. 48133 vom 29. 2. 1889; E. P. 19375/1891; A. P. 518065 vom 10. 4. 1894. — [4]) D. P. 88681 vom 9. 5. 1894.

Die Haltbarkeit ist eine gute, namentlich bei Mitverwendung von Mineralstoffen, und auch die Billigkeit lässt kaum etwas zu wünschen übrig.

Statt die Membrane zu nitriren, will sie C. Hoepfner[1]) auch mit Collodium oder analogen Nitroverbindungen überziehen oder imprägniren.

Diaphragmen, die in Flüssigkeiten nicht aufquellen und gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähig sind, stellt F. Heeren[2]) aus Hartgummidrehspänen her, die zwischen 130° warmen Metallplatten zur Verfilzung gepresst werden. Der hohe Widerstand eines solchen Diaphragmas dürfte seine Vortheile aufwiegen.

Chromleim, der durch Einwirkung von Sonnenlicht oder Natriumthiosulfat fixirt und von Asbestfasern durchsetzt ist, wird von A. Riekmann[3]) und C. N. Waite[4]) als Diaphragmenmaterial vorgeschlagen.

A. Riekmann[5]) will auch Albumin verwenden. Eine Lösung von 1 Th. Blutalbumin in 2 Th. Wasser von 30° wird auf eine geölte Glasplatte oder für stärkere Diaphragmen auf Papier aufgegossen und durch trockenen Dampf coagulirt.

Ein Diaphragma von sehr geringem Widerstande soll man nach Caldwell[6]) erhalten, wenn man dazu das zu elektrolysirende Salz selbst in Krystallen anwendet. Es ist zwischen dünnen, jalousieartig schräg liegenden und durch Porzellanleisten getrennten Glasblättchen, die durch Falzen gehalten werden, angehäuft. Auch Roberts[7]) verwendet Salzdiaphragmen.

[1]) D. P. 65655 vom 8. 9. 1891. — [2]) D. P. 86101 vom 27. 2. 1895. — [3]) D. P. 71378 vom 21. 3. 1892. — [4]) E. P. 2586 vom 6. 2. 1893; Zeitschr. Elektrot. (1894) 12, 77. — [5]) D. P. 68116. — [6]) E. P. 21631/1893; Éclair. él. (1894) 14, 655. — [7]) Siehe S. 194.

Noch häufiger, und zwar anscheinend mit besserem Erfolge, sind Salzlösungen als Diaphragmen verwendet worden.

Camboul[1]) schliesst die Lösung zwischen zwei dünnen Wänden ein. Aelter und anscheinend mehr ausgearbeitet sind folgende Vorschläge.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning[2]) führen die zu elektrolysirende Flüssigkeit zwischen den Elektroden zu, und zwar so, dass sie sich in einer Ebene, die mindestens so gross ist wie die Elektrodenfläche, in zwei divergirende, nach der Anode beziehungsweise der Kathode gerichtete Ströme vertheilt, die je auf der entgegengesetzten Seite der Elektroden getrennt abgeführt werden. Die Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem, so dass die Theilung in die zwei Ströme erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohr in den Raum zwischen den Elektroden erfolgt, oder gleich von vornherein durch zwei geschiedene Rohrsysteme für jede Elektrode besonders zugeführt werden. Letztere Einrichtung empfiehlt sich, wenn die abgeleiteten Flüssigkeiten ohne vorherige Abscheidung der Trennungsproducte nochmals in die Elektrodenkammer eingeführt werden sollen. Eine Einrichtung der ersten Art zeigt Fig. 27. Die Flüssigkeit tritt aus einem hoch stehenden Reservoir durch die Röhrchen $r_1\ r_2\ r_3 \ldots r_n$, die zwischen den Elektroden über einander liegen und oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Zersetzungszelle und wird durch die durchlochten Rohre $R_1\ R_2$ abgeführt. Nachdem sie in zwei tiefstehenden Reservoiren auf ihre ursprüngliche Concentration gebracht

[1]) E. P. 9806/1895. — [2]) D. P. 73651 vom 2. 5. 1893.

ist, wird sie wieder in das Hochreservoir geleitet. Die Zuführung in die Zelle kann auch durch gelochte Tröge, eventuell periodisch erfolgen. Die Röhrchen oder Tröge liegen möglichst dicht aneinander. Durch Ausfüllung ihrer Zwischenräume durch osmotische Schichten etc. kann unter Umständen eine noch bessere Scheidung von Anoden- und Kathodenkammer erreicht werden. In

Fig. 27.

der Technik werden mehrere Zersetzungszellen stufenweise über einander angeordnet.

Nach ähnlichem Principe baut Le Sueur [1]) Apparate. Zwischen den Elektroden ist durch Diaphragmen ein schmaler Raum gebildet, in den der Elektrolyt einfliesst. Der Flüssigkeitsspiegel soll im Mittelraume etwas höher sein als in den beiden seitlichen Polzellen, damit eine seitliche Flüssigkeitsströmung entsteht. Fast iden-

[1]) A. P. 518040 vom 10. 4. 1894 u. 518788 vom 24. 4. 1894.

tisch damit sind die Constructionen von Baily und Guthrie[1]), sowie von Störmer[2]).

Eigenthümlichkeiten weist der Apparat von H. Carmichael[3]) auf, der die bei der Elektrolyse von Salzlösungen störende Diffusion beseitigen oder unschädlich machen soll. Der Elektrolyt strömt durch ein oben durchlöchertes Rohr *P* (Fig. 28) entgegengesetzt der Diffusionsrichtung der Zersetzungsproducte zwischen den horizontal über einander liegenden Elektroden *A*

Fig. 28.

und *B* ein, die durch ein Diaphragma *D* getrennt sind. Die Zersetzungsproducte fliessen in dem Maasse wie sie entstehen durch Röhrchen aus der Zelle ab. Diffundirt doch ein Theil des Elektrolyten durch das Diaphragma nach oben, so wird er durch das horizontale Rohr *T* wieder in die untere Elektrodenkammer geleitet, und zwar an an einer Stelle *a*, die möglichst weit von dem Abflussrohre *C* entfernt liegt, damit er sich noch mit dem Zersetzungsproducte anreichern kann. Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung liegt der Kathodenraum unten.

[1]) E. P. 15610/1893. — [2]) E. P. 13377 vom 10. 7. 1894. — [3]) D. P. 87676 vom 25. 4. 1894; A. P. 518710 vom 21. 4. 1894; E. P. 8061/1894.

Das Diaphragma *D* ist umgekehrt dachförmig gestaltet, sodass die Gase nach beiden Seiten hin in besondere Kammern und von hier durch Röhren abgeführt werden können. Die Gaskammer kann auch in der Mitte angebracht sein; dann hat der Apparat die Form eines Cylinders.

J. Hargreaves und Th. Bird[1]) lassen die Kathode, die aus feinem Drahtgewebe oder gelochtem Metall besteht, nicht in eine Flüssigkeit tauchen. Sie liegt an das Diaphragma,[2]) das den vom Elektrolyten freien Kathodenraum von dem die Salzlösung enthaltenden Anodenraum trennt, dicht an oder ist mit ihm verbunden. Nur die Flüssigkeit, die durch Capillaranziehung haftet, ist mit der Kathode in Contact, sodass die Flüssigkeit eine gasförmige Grenzschicht auf einer ihrer Seiten hat, die den Gebrauch von Luft oder anderen Gasen als Hilfsreagentien im Kathodenraum sehr erleichtert. Das Kathion (Aetznatron) wird nämlich durch Dampf, feuchte Luft oder feuchte Gase (Kohlensäure) oder zerstäubtes Wasser von der Kathode abgelöst. Die Diaphragmenkathode kann horizontal oder vertical angeordnet sein. In letzterem Falle nimmt das Diaphragma zweckmässig von oben nach unten an Dicke zu oder an Porosität ab, damit die Durchlässigkeit im richtigen Verhältnisse zum hydrostatischen Druck steht. Die Kathode, die zur Verhütung der Polarisation mit Metalloxyd oder einer katalytischen Substanz (z. B. Platin) in Verbindung mit

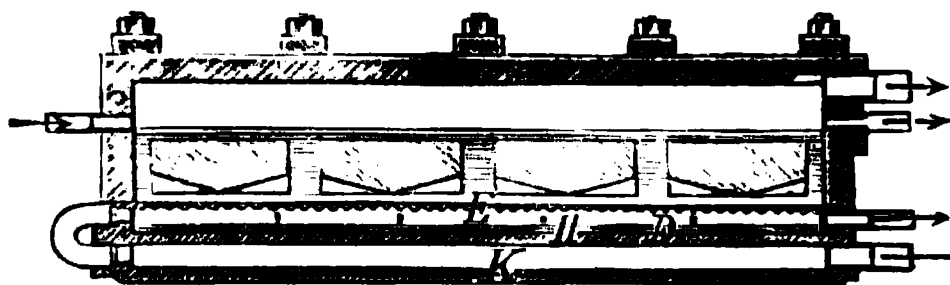
---

[1]) D. P. 76047 vom 29. 9. 1893; Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 153; E. P. 18871/1892; 5197, 14130, 14131 u. 18173/1893; vgl. a. die Arbeitsweise der General Electrolytic Co. in Farnworth, El. Anz. (1895) 39, 703. — [2]) Ueber dessen Natur vgl. S. 206.

Sauerstoff oder einem Sauerstoff abgebenden Körper bedeckt sein kann, umgiebt bei einer anderen Construction das Diaphragma ringförmig. In Fig. 29 ist die Diaphragmenkathode wagerecht angeordnet. Der Dampf etc. bestreicht vor seinem Eintritt in den Kathodenraum *H* dessen untere Aussenseite *K*, um neben einer erhöhten Wirksamkeit der Vorrichtung die Concentration der sich auf dem Boden des Kathodenraumes ansammelnden Flüssigkeit zu bewirken.

Ein gedrängterer Apparat,[1]) der billiger ist und eine bequemere und vortheilhaftere Elektrolyse von

Fig. 29.



Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten und anderen Salzen als der eben beschriebene gestattet, ist senkrecht angeordnet. Die eine Endwand des Gehäuses begrenzt eine Sammelkammer für das erzeugte Product, die nach der anderen Seite hin durch eine verticale Elektrode abgeschlossen ist. Diese ist nach der entgegengesetzten Elektrode zu mit einem durchlässigen Diaphragma verbunden. Die nächste Kammer, die wie alle anderen rechteckig ist, wird von einem Rahmen umschlossen und enthält den Elektrolyten, in den eine durch die Rahmendecke eingeführte Elektrode eintaucht. Zur Einführung des Elektrolyten und zur Ableitung der Gase sind

[1]) D. P. 83527 vom 23. 12. 1893.

Oeffnungen vorhanden. Die andere Seite des Raumes ist durch ein anderes Diaphragma mit Elektrode gegen eine zweite Sammelkammer abgegrenzt, die von einem Zwischenrahmen umschlossen ist. Daran schliesst sich eine weitere, mit Elektrolyt gefüllte Zelle u. s. f. Sobald das Product in Lösung erhalten wird, verlässt es die Sammelkammern, in die Gase oder Flüssigkeitsstrahlen (vgl. vorher) eingeführt werden, sofort und gelangt in die Hauptleitung. Werden die frei liegenden Elektroden nicht, wie z. B. bei der Aetzalkaliherstellung, zu Kathoden, sondern zu Anoden gemacht, so kann der Apparat beispielsweise für die Elektrolyse von Ammoniumsulfatlösung verwendet werden. An den frei liegenden Elektroden, die in diesem Falle aus Platindrahtgewebe oder aus perforirten Kohlenplatten bestehen können, wird dann Schwefelsäure abgeschieden, während Ammoniakgas an den inneren Elektroden (Kathoden) entsteht.

Statt der durchbrochenen Metallelektroden werden neuerdings [1]) solche aus Kohle angewendet, die auf der an das Diaphragma anliegenden Fläche gezahnt sind. In die engen Zwischenräume zwischen Elektroden und Diaphragmen führt man Wasser oder Dampf zur Abwaschung des Reactionsproductes ein.

Ueber die Betriebsergebnisse mit 15 hinter einander geschalteten Zellen seiner Construction berichtet J. Hargreaves [2]) folgendes. Im Durchschnitt von 59 Arbeitstagen betrug $D_{0\cdot1\,qm}$ 18·7 A., die Badspannung 3·4 V. und der Stromwirkungsgrad 80·3%. Das erhaltene Chlor war

---

[1]) D. P. 88001 vom 23. 12. 1893. — [2]) Soc. Chem. Ind., Lond. Sect., 2. 12. 1895; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 540; Elektroch. Zeitschr. (1896) 2, 269; vgl. dazu auch W. Bein, ebenda, 275.

97·5 bis 98·5%ig. Der Chlorkalk enthielt durchschnittlich 37·5% wirksames Chlor. Auf 100 Vol. als Soda erhaltenes Natrium blieben 7·7 Vol. Kochsalz unzersetzt; sie sollen auf 3 und weniger Vol. vermindert werden können. Mit 2000 el. P. kann man täglich 17.050 t Kochsalz zersetzen und erhält 26.025 t 37%igen Chlorkalk und 15.075 t 58grädige Soda zu einem Preise von 52 M. die Tonne. Zur Erzeugung von 1 kg Chlorkalk sind höchstens 2 P. S. erforderlich, die sich jedenfalls mit 1 kg Kohle erzeugen lassen.

Eine weitere Durchbildung des in den vorigen Apparaten angewendeten Princips ist in den »Filterelektroden« von P. L. Hulin[1]) zu erblicken. Nach einer Ausführungsform ist ein rechteckiges Gefäss aus isolirender Masse durch zwei verticale einander zugekehrte parallele Platten aus leitender poröser Kohle in drei Kammern getheilt. Die beiden äusseren sind unten mit Auslässen für die geschiedenen Producte versehen. In die mittlere mündet der Auslass eines Niveauhalters. Während der Elektrolyse treten an der activen Seite der Filterelektrode die Jonen aus und bilden bei der unmittelbaren Berührung eine flüssige Schicht, die unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes in den Elektrodenkörper eintritt. Dies geschieht ununterbrochen, wie die Elektrolyse. Es entstehen immer weiter parallel vordringende Schichten, deren Elektrolyse durch das Ein- und Durchdringen in und durch die Filterelektroden, in Folge der dadurch bewirkten innigen Berührung der einzelnen Elektrolyttheilchen mit dem Elektrodenkörper, vervollständigt wird. Schliesslich gelangen elektrolytfreie

[1]) D. P. 81893 vom 12. 12. 1893.

Producte in die auf der anderen Seite der Filterelektrode befindliche Entleerungskammer. Bei diesem Verfahren findet also die Elektrolyse allerdings unmittelbar vor der Filtration statt, bildet mit ihr aber ein Ganzes, da die Filterelektrode beide Thätigkeiten bewirkt. Die Auslässe können auch an den Seiten angebracht sein. Dann ist der obere Elektrodentheil undurchlässig gemacht. Die sich in den Entleerungsbehältern ansammelnde Flüssigkeit trägt zur Ausgleichung des für die Filtration nöthigen Druckes auf allen Stellen derselben Filterelektrode bei. Der Apparat kann ferner geschlossene Kammern besitzen, so dass mit einem viel grösseren Druck als sonst gearbeitet werden kann. Die Filterelektrode kann in jeder beliebigen Richtung angeordnet sein und statt der ebenen auch jede andere Gestalt haben. Bei röhrenförmigen, schalenartigen etc. Filterelektroden kann der Innenraum auch die Entleerungskammer bilden, während die Aussenseite activ ist und umgekehrt. Liefert der Elektrolyt flüssige und nichtflüssige Producte, so werden »gemischte Filterelektrodenapparate« verwendet, d. h. solche, die eine Filterelektrode und eine andere Elektrode beliebigen Systems enthalten. Ist bei diesen Apparaten die Filterelektrode röhrenförmig, unten geschlossen, so kann in dem Innenraume ein Unterdruck erzeugt werden. Die anderen Elektroden können rings um die Filterelektrode angeordnet sein.

c³) Verschiedene Apparate und Apparatentheile.

Ausser einigen schon in den beiden vorhergehenden Capiteln beschriebenen Apparaten seien folgende erwähnt.

C. A. Faure[1]) theilt den elektrischen Behälter durch doppelpolige Elektroden aus gebranntem kohlenhaltigen Thon in mehrere Zellen. In diesen befinden sich parallel zu den Elektroden zwei poröse, nicht durchbrochene Mauern, die den Elektrolyten aufnehmen. Beim Stromdurchgang werden die Jonen durch die Mauern hindurch nach den dahinter liegenden, mit Koks gefüllten Elektrodenräumen geführt. Ihre Wiedervereinigung mit dem Elektrolyten oder mit einander verhindert der in den beiden Mauern vorhandene Reibungswiderstand. Die Anodenmauer ist mit einem gasundurchlässigen Aufsatze versehen und trägt eine Rinne zur Fortleitung des Chlors.

Die geneigt stehende Zelle von Vogelsand[2]) enthält Platten, die abwechselnd ganz oder fast ganz bis auf den Boden reichen, sodass die Flüssigkeit einen langen Zickzackweg zu durchlaufen hat.

Bei dem Apparate von E. Andreoli[3]) sind an beiden Enden einer Wanne durch senkrechte Querwände zwei Kammern gebildet, die je durch eine wagrechte Zwischenwand in zwei übereinander liegende Räume, und zwar in einen grösseren oberen und einen kleineren unteren Raum getheilt sind. Mit den zwischen den senkrechten Querwänden in abwechselnder Reihenfolge neben einander liegenden positiven und negativen Zellen stehen beziehungsweise nur der obere Querraum der einen und der untere Querraum der gegenüber liegenden Seite in Verbindung, welch letztere ausserdem mit

---

[1]) D. P. 70727 vom 8. 9. 1892. — [2]) Lum. él. (1893) 50. 324. — [3]) D. P. 75033 vom 20. 6. 1893; vgl. Hanbury, E. P. 8176/1893 u. Andreoli, El. Rev. (1893) 33, 385 (Fabrik in Bethual Green).

einem Abfluss- beziehungsweise Zuflussrohre für die beiden continuirlich und getrennt durch die positiven und negativen Zellen und die mit diesen communicirenden Querräume fliessenden Elektrolyten versehen ist. Die oberen Querräume sind ausserdem mit Abzugsrohren für die entwickelten Gase ausgerüstet.

Der »Elektrolysirtisch« oder die »wirksame Fläche« von E. Solvay[1]) ist jedenfalls zu kostspielig beim technischen Gebrauche.

Jorgensen[2]) beschreibt einen U förmigen Apparat mit einem porösen Diaphragma in der unteren Biegung.

In einer Glocke bringen Hurter, Auer und Muspratt[3]) die Anode an. Damit kein Wasserstoff vom Boden des Kathodengefässes aus in diese Kammer dringt, sind unter der Glocke Platten aus nichtleitendem Material angebracht, die über den Glockenrand hervorragen. Genau dasselbe Gefäss hat Jablochkoff[4]) schon zehn Jahre früher zur Zersetzung geschmolzener Salze angegeben.

In einem zur Hälfte mit dem Elektrolyten gefüllten Behälter bringt Le Sueur[5]) eine oder mehrere cylindrische Glocken mit dem Boden nach oben etwas schief an. Im oberen Theil der Glocken befindet sich eine grosse Kohlenanode, die, wenn sie sich abgenutzt hat, den Kathoden durch Schrauben wieder genähert wird. Die Drahtnetzkathoden sind unmittelbar unter dem Diaphragma angebracht, das die Mündung der Glocke bedeckt und aus einem Bogen Pergamentpapier besteht,

---

[1]) E. P. 14988/1894; D. P. 83555 vom 5. 8. 1894. — [2]) E. P. 5721/1894. — [3]) E. P. 19791/1893. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 301. — [5]) E. P. 5983/1891; vgl. a. Cross u. Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 1892, 963.

der mit einem doppelten Bogen Asbestpapier durch coagulirtes Blutalbumin zusammengekittet ist. In der Glocke wird die Flüssigkeit etwa $^1/_2$ Zoll höher als aussen gehalten. Die Neigung der Glocken verhindert die Vereinigung des sich an ihrer Unterseite entwickelnden Wasserstoffes mit dem im oberen Theile sich ansammelnden Chlor. Das Verfahren soll nach Cross[1]) 85% Nutzeffect geben. Nach Roux[2]) erhält man mit 2000 P. in 24 Stunden 22·5 t 37%igen Chlorkalk und 9·4 t Soda oder 12·4 t Bicarbonat. Die Unkosten betragen 600 Dollars. Durch kaum etwas anderes als die Art des Diaphragmas[3]) davon unterschieden ist der Apparat von Waite[4]). Auch Rennerfett[5]) giebt eine Glockenzelle an. In der Glocke bringt Le Sueur[6]) ausserdem einen elektromagnetisch bethätigten Stromunterbrecher an, der bei dem Reissen der Membran in Thätigkeit tritt.

Auch bei A. Riekmann[7]) besteht die Anode aus Stücken Gasretortenkohle *b* (Fig. 30), die sich durch geeignete Vorrichtungen innerhalb der Glocke *B* höher oder tiefer stellen lassen. Letztere wird in schräger Stellung auf die aus einem Drahtnetz bestehende negative Elektrode *s* gesetzt und ist von dieser durch das Diaphragma *r* getrennt. In Folge der Schrägstellung lösen sich die entstehenden Gasblasen von der negativen Elektrode besser ab. Die ganze Vorrichtung befindet sich innerhalb des Gefässes *A*, das die zu zersetzende Lösung enthält. Letztere wird auch in die Glocke gefüllt, doch so, dass das Flüssigkeitsniveau innerhalb der

[1]) J. Soc. Chem. Ind. 1894, 453. — [2]) L'Ind. Él.; El. World (1893) 21, 344. — [3]) Vgl. S. 203. — [4]) A. P. 523026 vom 17. 7. 1894; E. P. 13756 vom 17. 7. 1894. — [5]) A. P. 495600. — [6]) A. P. 450103 u. 450104. — [7]) D. P. 60755 vom 7. 4. 1891.

Glocke sich über dem Niveau der äusseren Flüssigkeit befindet, in Folge dessen eine Durchbiegung der negativen Elektrode nach oben durch das sich entwickelnde Gas unmöglich gemacht wird. Der Inhalt der Glocke communicirt mit dem eines besonderen Gefässes *n* durch Heber. Sinkt aus irgend einer Ursache das Niveau der Flüssigkeit in der Glocke, so sinkt auch die Flüssigkeit in *n*; das vom Hebel *t* getragene Gewicht *a* folgt

Fig. 30.

diesem Niedergang und unterbricht den elektrischen Strom durch Oeffnung des Quecksilbercontactes *q*.

Bei dem Elektrolysirapparate von G. und G. W. Bell[1]) sind die Anoden- und Kathodenkammern in Reihen angeordnet, die, wie bei den Colonnenapparaten der Ammoniak- und Spiritusfabriken, übereinander gebaut werden. Gerade wie bei diesen wird auch die in der einen Reihe überlaufende Flüssigkeit an dem Boden der nächst unteren Reihe eingeführt. Die Anoden sind hohl, an den Enden offen, damit das Chlor ungehindert entweichen kann, und an einer gemeinsamen metallenen

[1]) E. P. 20542/1893.

Bodenplatte befestigt, damit sie zusammen in eine Reparaturkammer hinabgelassen werden können. Die genannte Metallplatte, ein geflantschter Gusseisenring als Seitenwand und die Bodenplatte der darüber gelegenen Kathodenkammer bilden die Anodenzelle. Die Kathodenkammer besteht ebenfalls aus einem geflantschten Gusseisenringe als Seitenwand, einem aus Ringen bestehenden Metallrahmen mit Rohren und einer oberen Metallplatte. Die unteren freien Räume des so entstehenden Skeletkörpers sind mit porösem Materiale (wie Thon oder Asbest) gefüllt, das die Unterlage für das als Kathode dienende Quecksilber bildet. Die in die Anodenzellen fliessende Lauge wird durch Zusatz frischen Salzes beständig gesättigt erhalten. Durch diesen Lösungsprocess bleibt auch die Temperatur des Elektrolyten, der in den Zellen zur besseren Austreibung des Chlors erwärmt wird, auf einer für die Arbeit günstigen Höhe. Alle mit der chlorhaltigen Lauge in Berührung kommenden Apparattheile werden durch eine Isolirschicht geschützt.

Kellner[1]) ordnet nebeneinander durch poröse Diaphragmen getrennt Rahmen an, die abwechselnd Anoden- und Kathodenzellen bilden und Abflüsse nach entgegengesetzten Seiten besitzen. Sie werden gespeist durch einen gemeinsamen Canal im Boden, bis zu dem die Diaphragmen nicht reichen. Einen ähnlichen Filterpressenapparat gab Guthrie[2]) an. Andere, von O. Knöfler und Fr. Gebauer, sowie Kolb und Lambert sind schon früher[3]) beschrieben worden.

---

[1]) E. P. 5547/1891. — [2]) E. P. 24276/1893. — [3]) S. 51 f.

Hölzerne Elektrolysirgefässe überziehen H. und D. Cappelen[1]) mit einem dickflüssigen Firnisse aus 9 Th. Asphaltlack und 1 Th. Wasserglas.

Um Flüssigkeit und Gas aus elektrolytischen Zersetzungsgefässen, die zu Batterien vereinigt sind, gleichzeitig abführen zu können, verbinden O. Knöfler, W. Spilker und C. Löwe[2]) die entsprechenden Abtheilungen der Zellen durch concentrisch zu einander angeordnete Ueberlaufrohre.

Eine automatische Regulirungsvorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsproducte giebt Th. Craney[3]) an. In eine von dem unterem Theile des elektrolytischen Apparats ausgehende biegsame Ueberlaufleitung ist ein Wägegefäss eingeschaltet, das an einem Wagebalken aufgehängt und auf ein bestimmtes Gewicht eingestellt ist. Es hebt oder senkt sich entsprechend dem specifischen Gewicht der ablaufenden Flüssigkeit und unterbricht dadurch die Ueberlaufleitung oder setzt sie in Thätigkeit. Zweckmässig wird zwischen dem Boden des elektrolytischen Behälters und der Ueberlaufleitung ein mit Hähnen versehenes Absetzgefäss für die schmutzigen Abscheidungen des Behälters eingeschaltet.

Die Explosionsgefahr bei elektrolytischen Processen, bei denen sich brennbare Gase entwickeln, will Richardson[4]) dadurch vermeiden, dass er auf dem Zellendeckel in Rohren und anderen Gehäusen Gasflammen oder elektrische Glühkörper oder Vorrichtungen zur Erzeugung elektrischer Funken anbringt. W. Borchers[5])

---

[1]) N. P. 4222 vom 1. 10. 1894. — [2]) D. P. 49627 vom 8. 9. 1888. — [3]) D. P. 77349 vom 9. 5. 1893. — [4]) E. P. 19688/1893. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 370.

schlägt vor, die umgekehrten Flammen für diesen Zweck nutzbar zu machen. Wenn man in ein weites, mit dem brennbaren Gase gefülltes Rohr durch ein enges Luft einführt und an dessen Mündung Entzündung veranlasst, so brennt die Luft in dem anderen Gase.

Eine Uebersicht über die Circulationsvorrichtungen an elektrolytischen Apparaten giebt P. Schoop[1]).

Roberts[2]) will bei Verwendung cylindrischer Anoden den Raum grosser eckiger Kathodengefässe dadurch gut ausnutzen, dass er sie durch verticale Winkeleisen in zahlreiche Zellen theilt, deren Verbindung untereinander die nicht gedichteten Fugen ihrer Wandungen herstellen.

D. u. H. Cappelen[3]) legen die Kathoden in gewölbte Rinnen aus isolirendem Material, um den Wasserstoff zu sammeln und in einen von den Anoden getrennten Raum zu leiten.

c[4]) Depolarisation.

Die Polarisation bei der Elektrolyse kann nach C. Hessel[4]) vermindert werden, wenn man die Kathoden aus einzelnen verticalen dünnen Drähten herstellt, an denen die Wasserstoffbläschen schwer haften, sodass sie von dem Elektrolyten, der von unten nach oben an ihnen entlang strömt, schnell fortgeführt werden können. Auf ähnliche Weise erreicht C. Kellner[5]) denselben Zweck. Charakterisirt ist seine Anordnung aber besonders da-

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 349, 432. — [2]) A. P. 522619 vom 10. 7. 1894. — [3]) N. P. 3528. — [4]) D. P. 86010 vom 5. 7. 1894. — [5]) D. P. 85818 vom 14. 4. 1895.

durch, dass jeder Draht zwischen mehrere entgegengesetztpolige fällt. Dadurch wird die ganze Drahtoberfläche wirksam. Eine viereckige Ausführungsform dieses Elektrodensystems zeigt Fig. 31. Um flache Streifen *a* aus Hartgummi oder in Kerben dieser Streifen sind Platindrähte so gewickelt, dass nach dem Aneinanderschieben dieser Streifen in mit Nuten versehenen Leisten

Fig. 31.

b die Kathodendrähte *K* des einen Streifenpaars zwischen die Anodendrähte *A* des anderen Paares fallen und umgekehrt. Die gleichpoligen Drähte liegen je in einer Ebene, sodass sie durch Aufgiessen einer leicht schmelzenden Legirung leitend verbunden werden können. Bei Anordnung der Elektroden in krummliniger Form sind auch die Streifen entsprechend gestaltet, indem die Drahte durch verschieden hohe Hartgummischeiben nahtartig gezogen und an den Endplatten vergossen werden.

Th. Wastchuk und N. Glouchoff[1]) führen die Kochsalzlösung aus einem höher gelegenen Behälter den getrennten Anoden- und Kathodenabtheilungen gleichmässig zu. Der dabei entstehende Druck bewirkt schnellere Entfernung der Gase und vermindert die Polarisation. Die Gase werden zur Speisung einer Gasbatterie verwendet. Der Wasserstoff kann in einem Elektromotor verwendet oder zum Heizen von grossen Verdampfapparaten etc. benutzt werden.

Mit festen oder flüssigen depolarisirenden Substanzen bedeckt C. Hoepfner[2]) die Kathode und befördert die Depolarisation unter Umständen durch Circulation des Elektrolyten an der Anode. Bei Anwendung fester Depolarisationsmassen liegt die Kathode vortheilhaft unter der Anode. Je nach Art der depolarisirenden Substanz erhält man verschiedene Alkaliverbindungen, Alkalihydroxyd bei Anwendung von Oxyden der Schwermetalle, Alkalihydrosulfid bei Gebrauch von Sulfiden (wie Bleiglanz oder Schwefelkies), Alkalicarbonat bei Depolarisation durch Bleicarbonat, Alkaliphosphat bei Benutzung von Bleiphosphat etc.

Auch Kupferchlorid ist zur Depolarisation geeignet.[3]) Kupferoxyd empfehlen Richardson und Holland[4]). Die Kathode kann[5]) aus einem sich fortbewegenden breiten Bande bestehen, auf das beim Eintritt in den Elektrolyten das Kupferoxyd aufgebracht, während das reducirte nach dem Austritt entfernt wird. Wie bei Hoepfner liegt bei der Fabrikation von Aetzalkalien

---

[1]) D. P. 10039 vom 2. 12. 1879. — [2]) D. P. 30222 vom 8. 4. 1884. — [3]) Vgl. S. 33. — [4]) E. P. 2296 1890; R. P. 285 vom 30. 12. 1895. — [5]) E. P. 19704/1891.

die Kathode unten, bei der von Hypochlorit oben. Für kleinere Verhältnisse kann der Apparat als galvanisches Element ausgebildet werden, indem man poröse Diaphragmen, senkrecht stehende Elektroden und Zink als Anode verwendet. Die Diaphragmen können[1]) durch nichtporöse Scheidewände ersetzt werden, die abwechselnd weitere und engere Abtheilungen bilden und die Zersetzungsproducte nach oben führen. Beispielsweise wird jede Elektrode mit einer Art Trichter bedeckt. Man saugt dann aus dem einen Chlor und zieht aus dem anderen Aetznatron und Wasserstoff ab. Eine 1894 in St. Helens im Bau begriffene Fabrik sollte wöchentlich 50—60 t Salz zersetzen.[2]) Nach Roux[3]) liefert der Process bei 500 A. und 80 V. in 24 Stunden Producte im Werthe von 240 Dollars, mit einem Gewinne von 75 Dollars.

Faure[4]) depolarisirt mit Eisenoxyd.

c[5]) Entfernung der Zersetzungsproducte.

Das Chlor wird von Phillips[5]) schnell entfernt durch Einleiten von Druckluft in den Anodenraum. Die Kathode besteht aus platinirtem Kupfer. Lever[6]) versieht seinen Apparat mit doppeltem Boden zur Dampfheizung. Am Deckel sind die Platinelektroden, am Boden und Deckel ist die poröse Thonwand befestigt.

---

[1]) E. P. 2297/1890. A. P. 508241; F. P. 211368; Industries (1893) 14, 354 u. 399. — [2]) L. 579; Kritik des Processes von Léonardi, Electricien (1891) [2] 2, 27 u. 194; Andreoli, Lum. él. (1892) 46. 218. — [3]) L'Ind. Él.; El. World (1893) 21, 344. — [4]) E. P. 1742/1872; vgl. S. 188. — [5]) L. 576. — [6]) E. P. 11620 1891.

An das Metall der Anode binden das Chlor Cooke, Stanley und Faure[1]), an Metalloxyd Trickett und Noad[2]). Letztere fällen ausserdem Spuren von Metallen etc. aus der Aetzlauge durch Zusatz von Calciumcarbonat.

Durch Calcium- oder Magnesiumhydroxyd oder andere Hydroxyde, Oxychloride, Carbonate oder Bicarbo-

Fig. 32. Fig 33

L

nate nehmen W. Spilker und C. Löwe[3]) das Chlor weg. Aehnlich verfährt Fitzgerald[4]), um Lithanode als Anode verwenden zu können.[5])

Um die Bildung von Natriumoxychlorid möglichst zu verhindern, bringt E. B. Cutten[6]) die Zelle *B* (Fig. 32), die die Anode *C* enthalt, in einiger Entfernung von dem trichterförmig gestalteten Boden der Kathodenzelle *A*

[1]) Vgl. S. 187 f.. — [2]) E. P. 7764 1888. — [3]) Siehe S. 55. — [4]) E. P. 9799/1892. — [5]) Siehe S. 196. — [6]) D P. 69461 vom 16. 1. 1892; A. P. 491699 u. 491700; E. P. 88 u. 89,1892; vgl. die Kritik des Processes von Andreoli, Lum. él (1892) 46, 1218.

an und macht sie nur in der Mitte (bei *d*) porös, nach oben und unten zu (bei *e*, beziehungsweise *c*) dagegen glasirt, während der obere Theil *f* der Kathodenzelle mit einem isolirenden Material überzogen ist, damit die Entwicklung des Aetznatrons räumlich möglichst getrennt von der des Chlors stattfindet. Das Aetznatron sammelt sich in dem zwischen der Anodenzelle und dem Boden der Kathodenzelle freigelassenen Raum an und wird aus diesem durch eine Oeffnung *a* abgelassen. Der schädlichen Einwirkung des Aetznatrons auf das Chlor kann auch in der Weise entgegengetreten werden, dass man im unteren Theile der Kathodenzelle *A* (Fig. 33) in einigem Abstande von der inneren Zellenwand eine wagrechte, nicht ganz bis an die Zellenwandungen reichende und in irgend einer geeigneten Weise unterstützte Scheidewand *L* aus Glas anordnet, unter die das sich entwickelnde Aetznatron durch seine Schwere herabsinkt. Die Anode *C* ruht auf der Glasplatte und ragt in den unten offenen Cylinder *J*. Die Glasplatte *L* kann auch nach oben zu konisch gestaltet sein, in welchem Falle die Anodenkohle oben in dem Cylinder *J* befestigt ist. Bei Verwendung derartiger Zwischenwände *L* können die anfangs genannten isolirenden Ueberzüge der Anoden- und Kathodenzelle weggelassen werden. Auch Holland[1]) schlägt eine nur theilweise poröse Scheidewand vor.

H. Blackman[2]) centrifugirt den Elektrolyten während der Elektrolyse. Die konische, aus Schmiedeeisen oder Stahl verfertigte, als elektrolytische Zelle dienende

[1]) E. P. 5525/1893. — [2]) D. P. 69087 vom 25. 10. 1892; A. P. 481990; E. P. 19170/1892.

Centrifuge *B* (Fig. 34), deren innere Wandung bei *c* isolirt ist, sitzt auf der Welle *C* der Dynamomaschine und ist mit deren negativem Pol durch den Rahmen *F* leitend verbunden, so dass also der obere Theil *G* der Gefässwandung als Kathode dient. Die um die Mitte des Gefässes angeordnete und aus Retortenkohle bestehende Anode *E* hat zweckmässig die Form radial an-

Fig. 34

geordneter Platten, die oben und unten durch Schrauben *d* an den Metallplatten *H* und *J* befestigt sind. Die obere Platte *H* ist mit der durch die Oeffnung *b* der Gefässdecke hindurchragenden Leitungshülse *J* verbunden, die ihrerseits durch die Contacthülse *e* mit dem positiven Pol der Dynamomaschine in leitender Verbindung steht. Zwischen der Anode und Kathode ist eine Theilwand *K* von kegelförmiger Gestalt angeordnet, die tiefer als die Kathodenflache *G* herabreicht und auf

diese Weise eine getrennte Ableitung der sich entwickelnden Gase (Wasserstoff und Chlor) durch den von den feststehenden Röhren *i* und *h* gebildeten Canal, beziehungsweise durch das innerhalb der Leitungshülse *J* befindliche feststehende Rohr *L* bewirkt. Die unten erweiterten und bis über den Flüssigkeitsspiegel *x* ragenden Rohre *i*, *h* und *L* sorgen zugleich für einen hydraulischen Verschluss. Der Elektrolyt wird beständig durch ein Rohr dem an der Nabe *f* des Gefässes befestigten Führungsmantel *N* zugeführt, während die gebildete Lauge durch die regulirbare Oeffnung *P* in die fest angeordnete ringförmige Rinne *Q* abgeschleudert wird. Bei einer anderen Ausführungsform des Apparates ist die Anode in Form einer Platte in der Nähe des Bodens angeordnet, während die Kathode durch eine in der Nähe der Decke vorgesehene Eisenplatte gebildet wird. Unter entsprechenden Abänderungen kann die Centrifuge auch mit wagerecht liegender Achse angeordnet werden.

E. Hermite und A. Dubosc[1]) wandeln das Aetzalkali, um es vor Zersetzung zu schützen, in Alkalialuminat um, dessen Bildungswärme wesentlich höher als die von Alkalichlorid ist. Zu dem Zwecke wird die Alkalichloridlösung in Gegenwart von gelatinöser Thonerde oder Aluminiumchlorid elektrolysirt.

T. Parker, A. E. Robinson und The Electric Construction Co.[2]) setzen im Kathodenraume freie oder an Glycerin gebundene Fettsäuren zu und bilden dadurch Seife, die oben abgeschöpft werden kann. Oder die Kathodenflüssigkeit wird abgelassen, das Alkali ver-

---

[1]) D. P. 66089 vom 23. 4. 1892. — [2]) E. P. 4920 vom 7. 3. 1893.

seift, und die zurückbleibende Flüssigkeit, die wieder mit Chlorid zu sättigen ist, in die Zelle zurückgegeben.

Am häufigsten entzieht man das Alkalihydroxyd der Elektrolyse und verhindert Wanderung seiner Jonen dadurch, dass man es in Carbonat oder Bicarbonat überführt. Neuerdings lässt man es oft gar nicht zur Bildung von Alkalihydrat kommen, sondern nimmt das Metall in dem Augenblicke, wo es sich ausscheidet, durch Quecksilber oder andere flüssige Metalle auf und zersetzt dann die Legirung an anderer Stelle.

c⁶) Alkalicarbonat und -bicarbonat.

W. Hempel[1]) wandte bei seinen Laboratoriumsversuchen einen Apparat an, bei dem als Kathode ein kreisförmiges Eisenblech mit 4 mm weiten, schief nach oben gebohrten Löchern als Anode eine durchlochte dünne kreisförmige Kohlenscheibe diente. Die Elektroden, die bis 3 cm vom Rande nicht durchlocht sind, werden durch dünne Gummiringe abgedichtet. Zwischen sie wird Asbestpappe als Diaphragma geklemmt. Durch zwei Glasscheiben, die an zwei weite Porzellanringe durch Gummi angedichtet werden, sind auf beiden Seiten der Elektroden Kammern gebildet. Das Ganze wird durch Schraubzwingen zusammengehalten. In die Anodenkammer wird unten eine nach oben gebogene weite Glasröhre eingeführt, während oben ein Glasrohr das Chlor abführt. Der obere Porzellanring der Kathodenkammer hat ein Loch zum Einleiten von Kohlensäure

---

1) Ber. (1889) 22, 2475.

und zum Herausnehmen der Soda. Der Apparat kann continuirlich arbeiten. E = 5·7 V. Durch 1·73 A. wurden in 1 Stunde 0·930 g Chlor abgeschieden. 1 P.-Stunde giebt 64·5 g Chlor und 259·8 g krystallisirte Soda.

Einen anderen Apparat beschreibt Craney[1]).

Um die Spannung zu vermindern, ersetzt J. Marx[2]) die festen osmotischen Membrane durch flüssige Diaphragmen. Die Flüssigkeitsschicht hat dieselbe Natur wie der Elektrolyt und ist durch Gitter, Geflechte, gelochte Platten und dergleichen vor zu schnellem Vermischen mit diesem bewahrt. Sie erhält vortheilhaft einen Zusatz von Kalk, um Kohlensäure, die etwa in die Zwischenkammer eintritt, zu binden und am Ueberdiffundiren nach der Anodenkammer zu hindern. Sollen Elektrolyse und Fällung räumlich getrennt werden, so durchströmt die elektrolytische Flüssigkeit je eine Reihe Anoden- und Kathodenkammern in entgegengesetzter Richtung, gelangt dann in die Fällungsgefässe und nach Ergänzung an Chlorid in den elektrolytischen Zersetzungsapparat zurück. Das in der Anodenflüssigkeit enthaltene Natriumchlorat wird in den Fällungsgefässen mit Kaliumchlorid umgesetzt.

Es können[3]) bei dem Verfahren auch durch osmotische Membrane Abtheilungen gebildet werden, in die die Basen durch Osmose eintreten, um dann gefällt zu werden.

Man kann alle Diaphragmen entbehren,[4]) wenn man die Elektroden *dd* und *cc* (Fig. 35) über- und

---

[1]) E. P. 9979/1894. — [2]) D. P. 46318 vom 1. 7. 1887. — [3]) D. P. 48757 vom 25. 10. 1887; vgl. S. 59. — [4]) D. P. 57670 vom 16. 9. 1890; E. P. 6266/1890 u. 3738/1891.

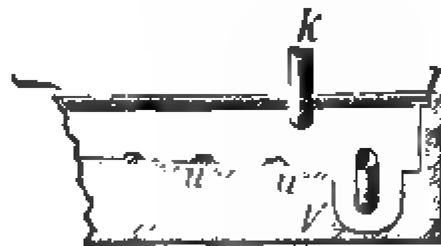
versetzt zu einander derart anbringt, dass unter beziehungsweise über jeder Elektrode ein elektrolytisch nicht wirksamer Raum beziehungsweise Flächentheil sich befindet, sodass also eine Elektrode der unteren Reihe unmittelbar unter dem Zwischenraume zweier Elektroden der oberen Reihe liegt und umgekehrt. Der Raum zwischen den oberen und unteren Elektroden ist möglichst gering, wodurch der Vortheil entsteht, dass eine möglichst dünne Schicht von Lösung zwischen

Fig. 35.

ihnen stehen oder fliessen kann. Um in dem elektrolytischen Behälter keine Räume zu bilden, die für die Elektrolyse zwecklos sind, aber eine unnöthige Menge Flüssigkeit verbrauchen würden, werden die Räume zwischen den gleichnamigen Elektroden mit einem isolirenden, chemisch unwirksamen Stoffe *h* beziehungsweise *b* so weit ausgefüllt, dass die Flüssigkeit nur in der nöthigen Schichtendicke die Elektroden auch seitlich bespülen kann. Jede untere Elektrode wird aus einem glatten oder gerippten Stab gebildet, während jede der oberen Elektroden im Querschnitt Kammform hat oder

rost- beziehungsweise gitterförmig ist. Die von dem Kamm, dem Rost oder Gitter gebildeten Zwischenräume stehen mit einer über den Elektroden befindlichen gemeinsamen Kammer *f* in Verbindung, die ihrerseits eine oder mehrere Abzugsöffnungen *g* hat, durch die das in Freiheit gesetzte Chlor abgesaugt wird. Die unmittelbar über den unteren Elektroden befindlichen, von der Isolirmasse zwischen den oberen Elektroden gelassenen Räume haben ebenfalls nach aussen gehende Abzugsöffnungen *i*, durch die der Wasserstoff abgeführt wird. Diese die

Fig. 36.



oberen Elektroden scheidende Isolirmasse ist auf beiden Seiten gewölbartig derartig nach unten verlängert, dass zu beiden Seiten der oberen Elektroden ein kurzer, nichtleitender Vorsprung *h'* entsteht. Die zu elektrolysirende Alkalichloridlösung durchfliesst im Zickzackstrom in geringer Höhe die einzelnen Kammern des Elektrolysir-Apparates und tritt sodann durch Rohr *o* (Fig. 36) in einen Apparat *rr* ein, in dem sie mit Kohlensäure behandelt wird. Aus der Rinne *s* fliesst sie über die mit Querrippen *u* versehene schiefe Ebene *V* herab, während durch die Rohre *k* Kohlensäure in den Apparat eingeleitet wird. Diese bewirkt einerseits die Bildung von Carbonaten indem sie sich mit dem freien

Alkali verbindet, andererseits die Bildung von unterchloriger Säure, indem sie das etwa in der zuströmenden Flüssigkeit vorhandene Hypochlorit zersetzt. Die dadurch unterchlorigsäurehaltig werdende Carbonatlösung fliesst in den nächsten Elektrolysirapparat, zusammen mit dem noch unzersetzt gebliebenen Chlorid, das nach Bedarf auch wieder ergänzt werden kann. Dort bildet die Elektrolyse aus dem verbliebenen Chlorid aufs Neue Alkalihydrat, das sich mit der freien unterchlorigen Säure verbindet und dadurch die Absorption von Chlor noch weiter verringert, zugleich aber ermöglicht die vorhandene freie Säure eine leichtere Entwicklung des Alkalis. Die Lösung, die aus dem letzten Apparat, beziehungsweise dem letzten Apparat einer Reihe ausfliesst, wird in bekannter Weise mittelst Kohlensäure, Bicarbonaten oder Doppelcarbonaten weiter verarbeitet, am besten, indem das Alkali ausgefällt wird. Die vom Niederschlage befreite Lösung wird vortheilhaft auf den ursprünglichen Salzgehalt zurückgebracht und dann aufs Neue elektrolysirt.

Auch J. Hargreaves und Th. Bird[1]) wollen unter Umständen Kohlensäure in die Kathodenkammer leiten.

Unter Druck führen sie Parker und Robinson[2]) in den diaphragmenlosen Zersetzungsapparat, um Hypochlorit zu zersetzen.

Das in den Anodenzellen seiner Apparate[3]) erhaltene Natriumhydroxyd führt Craney[4]) zusammen mit concentrirter Sodalösung, die durch die Kathodenräume fliesst, fort und fällt nach dem Kühlen mit Kohlen-

[1]) Siehe S. 213. — [2]) E. P. 14199/1888. — [3]) Vgl. S. 191 ff. — [4]) A. P. 552895 vom 14. 1. 1895.

säure Monocarbonat. Wird zur Aufnahme des Natronhydrats Bicarbonatlösung verwendet,[1]) so entsteht Monocarbonat, das durch Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt wird. Die Mutterlaugen gehen in beiden Fällen wieder in den Betrieb zurück.

Auch W. Spilker und C. Löwe[2]) füllen bei ihren elektrolytischen Bädern, die treppenartig so aufgestellt sind, dass die Kathoden- mit den Kathoden-, die Anoden- mit den Anodenräumen communiciren, die Kathodenräume mit Carbonat-, die Anodenräume mit Chloridlösung. In den Kathodenraum der obersten Bäder wird continuirlich Kohlensäure eingeleitet, in den Anodenraum frische Chloridlösung zufliessen gelassen. Dann erhält man aus dem untersten Kathodenbade ständig Carbonatlösung, aus dem verschlossenen untersten Anodenbade Chlor.

Parker[3]) leitet der Kathodenkammer Bicarbonatlösung zu und erhitzt den Elektrolyten zur Austreibung des Chlors. Die Anoden bestehen aus einem comprimirten Gemenge von Anthracit oder Koks mit Graphit und Pech. Diese Mischung kann auch, in Graphit eingebettet, erhitzt werden.

Auch Kellner[4]) erhitzt die Chloridlösung. Sie fliesst schnell in zwei getrennten Strömen durch einen filterpressenähnlichen Apparat.[5]) Der Kathodenstrom wird nach dem Austritt gekühlt und mit festem Chlorid und Kohlensäure behandelt, die Anodenflüssigkeit, die etwas Schwefelsäure oder Natriumsulfat enthält, wieder mit Chlorid gesättigt. Dann gehen beide Ströme in den

---

[1]) A. P. 552955 vom 14. 1. 1896. — [2]) D. P. 55172 vom 25. 5. 1888. — [3]) E. P. 23783/1892. — [4]) E. P. 20713/1891. — [5]) Vgl. S. 222.

Elektrolysirapparat zurück. Als Diaphragmen dienen durchlässige Gewebe oder poröser Thon, dessen Poren mit einer etwas Chlorid enthaltenden Gallerte gefüllt sind. Die Poren der Kohlenanoden sind mit Bleisuperoxyd gefüllt durch Ueberziehen mit einem Gemische aus Bleiglätte und Ammoniumsulfat oder durch Kochen in einer gesättigten Bleiacetatlösung und Elektrolysiren. Sie können auch aus einem aus gepulverter Retortenkohle durch Kneten mit dicker Holzcelluloselösung in Zinkchlorid hergestellten Teige geformt, gewaschen, geglüht, mit Mineralöl getränkt und mehrmals erhitzt werden.

Nach Versuchen F. Hurter's[1]) lässt sich Leblancsoda durch Elektrolyse nicht von Natriumsulfid reinigen.

c[7]) Kathoden aus flüssigen Metallen.

Cassel[2]) ist der Meinung, dass mit Anwendung einer Quecksilberkathode die Frage einer rationellen Chloridelektrolyse befriedigend gelöst werde.

Die Verwendung einer Quecksilberkathode schlug schon Nolf[3]) vor. Hermite[4]) will sie bei der Herstellung von Bleichflüssigkeiten gebrauchen. Die Zersetzung des Amalgams durch Wasser erfolgt in dem Elektrolysirapparate selbst bei Unterbrechung des Stromes oder Kurzschluss.

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. (1888) 7, 719. — [2]) Teknisk Tidskrift; Berg- und Hüttenm.-Ztg. (1895) 15, 138; vgl. a. die theoretischen Untersuchungen von Arrhenius, Lond. El. Rev. (1894) 31, 282. — [3]) E. P. 4349/1882. — [4]) E. P. 3936 u. 3937/1888.

Einen einfachen Apparat beschreibt Despeisses[1]). Eine nichtleitende, nicht ganz bis zum Boden gehende Scheidewand trennt einen Behälter aus isolirendem Material in zwei Abtheilungen. Die Anodenkammer ist mit Salzlösung, der Kathodenraum mit Wasser gefüllt. Den Boden des Gefässes bedeckt Quecksilber so weit, dass die Scheidewand eintaucht. Das Amalgam diffundirt schnell durch diese Schicht und wird in der Kathodenabtheilung durch das Wasser zersetzt.

A. Sinding-Larsen[2]) lässt in das Quecksilber ein glockenförmiges Gefäss, das die Anode und den Elektrolyten enthält, eintauchen. Um Verluste durch directen Contact des Quecksilbers mit dem Elektrolyten zu verhindern, glasirt C. Kellner[3]) die Seiten des in das Quecksilber tauchenden Gefässes, während der poröse Boden von einer dünnen Quecksilberschicht bedeckt ist. Die Anoden befinden sich an den Seiten des Gefässes. Bringt man sie unten an, so muss das Gas durch Platten nach der Seite abgeleitet werden.

Eine senkrechte Quecksilberkathode schlägt C. Kellner vor.[4]) Sie wird durch Scheidewände (z. B. aus porösem Thon oder aus Asbestpappe, die auf einer gelochten Schieferplatte liegt und mit gelatinöser Masse imprägnirt ist), die für die Wanderung der Jonen durchlässig sind, von den Anodenräumen getrennt gehalten. In dem Quecksilber befindet sich, um daran zu sparen, ein gusseiserner Verdrängungskörper. Durch eine Schraube wird an ihm das unten offene Reactionsgefäss, das sich knapp an die Innenwände des Kathodenraumes anlegt,

---

[1]) F. P. 230639 vom 15. 9. 1893. — [2]) Siehe S. 179. — [3]) E. P. 24274/1893. — [4]) D. P. 70007 vom 17. 8. 1892; E. P. 17169/1892.

in bestimmter Höhe festgehalten. Mehrere Reactionsgefässe sind mit einander verbunden. In ihnen circulirt Wasser, oder die Flüssigkeit, die mit dem ausgeschiedenen Kathion (z. B. Natrium) in Reaction treten soll. Mit dem Apparate sollen bis 57 %ige Natronhydratlösungen hergestellt werden können. Er ist, wenn man die Reactionsgefässe abdichtet und das Wasser weglässt, auch zur Gewinnung von metallischem Natrium, Kalium, Aluminium etc. geeignet.

Einen geringeren Widerstand als bei diesem und anderen Apparaten will Cl. Th. J. Vautin[1]) durch Verwerthung der grossen Oberflächenspannung des Quecksilbers erreichen. Zu dem Zwecke bildet z. B. ein eine dünne Quecksilberschicht tragendes nicht leitendes Netz oder Sieb den Boden einer von dem Elektrolyten umgebenen Kammer, in der sich über dem Quecksilber auch die für Aufnahme des Kathions (z. B. Natrium) bestimmte Flüssigkeit (z. B. Wasser) befindet. Der im Bereiche des Quecksilbers befindliche Rand der Kammer ist zweckmässig mit einem Streifen aus einem mit Quecksilber ein Amalgam bildenden Metall bekleidet, um das Durchlecken des Elektrolyten durch die dünne Quecksilberschicht zu verhindern. Das Netz kann auch schräg angeordnet sein und ist dann mit senkrechten niedrigen Zwischenwänden versehen, behufs Bildung einzelner, das Quecksilber in kleinen Mengen aufnehmender Abtheilungen. Das Quecksilber kann sich auch in Schlitzen oder Löchern einer verticalen Metallplatte befinden, die auf beiden Seiten mit einem Netze bedeckt ist und die elektrolytische Zelle in zwei Abtheilungen scheidet, so-

[1]) D. P. 73304 vom 18. 4. 1893; E. P. 2267/1893; A. P. 513661.

dass zahlreiche, von einander geschiedene Quecksilberkörper entstehen, die nur an ihren Stirnflächen frei sind.

Das Alkaliamalgam will A. Sinding-Larsen[1]) von der amalgamirten Oberfläche eines sich drehenden Metallkörpers aufnehmen und so in dünner Schicht der Zersetzungsflüssigkeit darbieten lassen. In das Becken *K* (Fig. 37) wird Quecksilber und in die Wanne *O*

Fig. 37.



Fig. 38.

Kochsalz eingefüllt. Dann wird Kochsalzlösung in das aus isolirendem Materiale hergestellte innere Gefäss *G* gebracht. Dieses Gefäss besteht aus einem cylindrischen, in den rotirenden Blechcylinder *A* hineinragenden und ihn ungefähr ausfüllenden Theile *G'* und einen aus dem Flantsche *H* hervorragenden Aufsatz *G''* mit Einfüllöffnung *L*, Gasablassöffnung *M* und Salzbehälter *O*; es hat unten eine Oeffnung, die von einem

[1]) D. P. 78906 vom 16. 12. 1893.

nach unten gerichteten Rand umgeben ist. Schliesslich wird das mit Fuss *F* versehene Gehäuse *E* mit Wasser gefüllt, so dass dieses den oberflächlich amalgamirten Blechcylinder *A* bedeckt. Dieser ist durch die Scheibe *C* und den als Flantsch ausgebildeten Stab *D* mit der mit Riemenscheibe versehenen Welle *B* verbunden. Wird der Blechcylinder in Umdrehung versetzt und der bei den Anoden *P* eintretende, bei der Metallstange *N* austretende Strom geschlossen, so wird Natriumamalgam gebildet, das sich an der Blechtrommel festsetzt und bei deren Umdrehung durch das Wasser im Gehäuse *E* zersetzt wird. Das Quecksilber wird nach dem Becken zurückgeführt oder fliesst dorthin zurück. Wird die Trommelperipherie mit Durchbiegungen versehen, die schaufelartig auf das Quecksilber wirken, so können dessen einzelne Partikelchen umeinander bewegt werden. Hat die Lauge einen gewissen Sättigungsgrad erreicht, so wird sie selbstthätig entleert. Das Aräometer *R* (Fig. 38) nämlich, das in einem von dem Gehäuse *E* ausgehenden Rohre *E'* schwimmt, wird, sobald die Lauge zu concentrirt wird, steigen. Dann hebt sein oberes, durch eine Führung *S* gehendes Ende den einen Arm eines zweiarmigen Hebels *T*. Der andere Arm taucht dadurch mit einer Spitze in einen Quecksilbercontact *U*, sodass ein Stromkreis geschlossen wird, und ein dadurch beeinflusster Elektromagnet das Ablassventil öffnet. Gleichzeitig bewirkt ein Schwimmerventil das Nachfüllen von frischem Wasser.

Nach einer neueren Construction [1]) bildet das innere Gefäss den Behälter für die Reactionsflüssigkeit und

[1]) D. P. 83539 vom 28. 9. 1894.

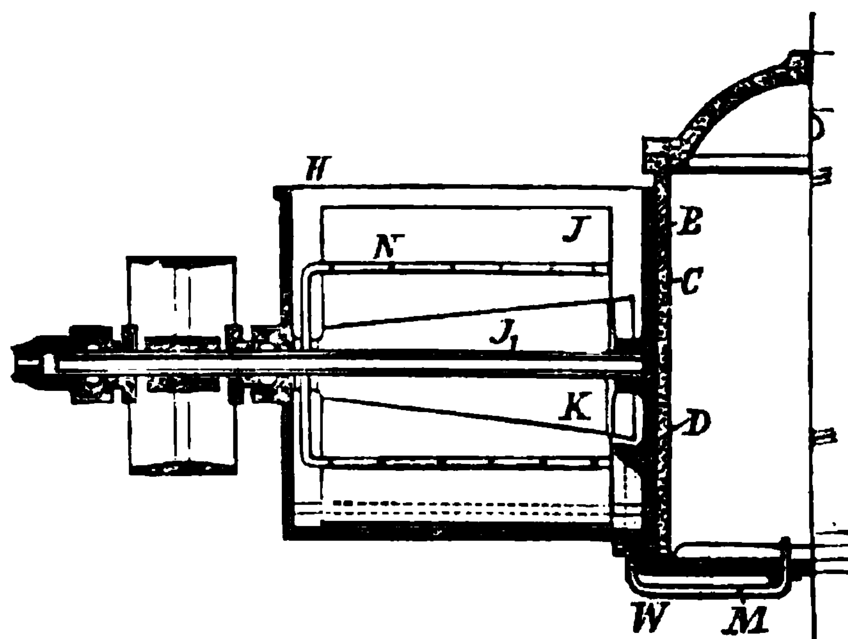
enthält deshalb auch die amalgamirte Trommel. Die Anode nimmt oben die Quecksilberkathode auf. Durch die Anode geht ein mit seitlichen Schutzöffnungen oberhalb derselben versehenes Rohr aus nichtleitendem Material, durch das die Salzlösung, die im äusseren Gefäss enthalten ist, eingepresst wird. Die Schlitze dieses Rohres sind so schmal und der Druck ist so hoch, dass die Flüssigkeit das Quecksilber ausser Berührung mit der Kohlenanode hält. Ein Stück dünnes Gewebe oder dgl. kann über die Anode und das Rohr oder gar durch die Schlitze des Rohres gelegt werden, um eine Berührung des Quecksilbers mit der Kohle völlig zu verhindern. Während bei der vorigen Construction das Amalgam erst nach unten zu bewegt werden muss, um unter die Kanten des inneren Gefässes zu gelangen, wird es bei dieser an der Unterseite des Quecksilbers gebildet und steigt durch das Quecksilber bis an die Trommel hinauf.

Die Gestaltung und Handhabung der Apparate macht A. Sinding-Larsen[1]) dadurch einfacher und zweckmässiger, dass er die Waschtrommel, die das Amalgam durch die Reductionsflüssigkeit befördert, in einem seitlich zum elektrischen Felde angeordneten Raume *H* (Fig. 39) anbringt. Dieser steht mit dem Elektrolysirbehälter *C* durch einen Canal *W* in Verbindung. Die aus Blech mit amalgamirter Oberfläche hergestellte Trommel *J* lagert auf einer hohlen Welle *J'* und besteht aus zwei spiralförmig gebogenen Blechen, die in eine centrale konische Trommel *K* zusammenlaufen. Bei der Drehung der Welle nimmt die amalgamirte Oberfläche

[1]) D. P. 89254 vom 21. 1. 1896.

der Trommel *J* das Amalgam, das sich am Boden der Zersetzungszelle befindet, auf und führt es zu seiner Spaltung durch die Zersetzungsflüssigkeit. Wegen der spiralförmigen Gestaltung heben gleichzeitig die Trommelbleche das Quecksilber und befördern es in die konische Trommel *K*, von wo es durch die an die Scheidewand *B* angegossene etwas geneigte Rinne *D* in das Rohr *M* und zuletzt in die elektrolytische Zelle *C* zurück gelangt.

Fig. 39.



Die Reactionsflüssigkeit, z. B. Wasser, tritt durch die hohle Welle *J'* und sich daran anschliessende perforirte Vertheilungsröhren *N*, die sich axial zwischen den Spiralwänden der Trommel erstrecken, in deren Inneres ein. Die neue ungebrauchte Flüssigkeit wird also von innen nach aussen bewegt.

Die bei der Umsetzung des Natriumamalgams frei werdende Bildungswärme will C. Kellner[1]) für das elektrolytische Verfahren selbst nutzbar machen und so

[1]) D. P. 73224 vom 17. 8. 1892.

die dazu nöthige elektrische Energie wesentlich verringern. Die Quecksilberkathode der Zersetzungszelle wird zugleich in einer daran grenzenden Bildungszelle, in der das Amalgam das Kathion abgibt, als Anode mit einer dritten Elektrode geschaltet. Die durch den Uebergang des Kathions in die Löseflüssigkeit (z. B. Wasser) frei werdende Wärme setzt sich in Elektricität um, die für den Hauptprocess nutzbar gemacht wird. Das Quecksilber befindet sich[1]) auf dem Boden eines geschlossenen Gefässes, das horizontale Reihen von Kohlen- oder Platinplatten als Anoden, deren Oberfläche grösser als die der Kathode sein muss, enthält, und in das die Kochsalzlösung gepumpt wird. Das Natriumamalgam fliesst von der gesenkten Bodenmitte durch ein Trichterrohr auf den Boden eines zweiten, mit zweckmässig erhitzter Natriumnitratlösung gespeisten Gefässes. Der aus gewelltem Eisenblech hergestellte Boden ist geneigt und mit einem vergoldeten, versilberten oder platinirten Drahtnetz als Kathode bedeckt. Die zwischen dieser und der Quecksilberanode entwickelte elektrische Energie wird in die erste Zelle zurückgeführt. Durch Umsetzung bilden sich Natronhydrat, Ammoniak und Quecksilber. Letzteres fliesst durch eine Kühlröhre und wird in den vertieften Mitteltheil der ersten Zelle zurückgepumpt, wo es in einem spiralförmigen Canale wieder Natrium aufnimmt.

Auch J. C. Richardson[2]) benutzt das Amalgam in einer besonderen Zelle als Anode gegenüber einer anderen Kathode, die ausserdem zur Oxydation des Wasserstoffs mit Kupferoxyd bedeckt ist. Da schliesslich

[1]) E. P. 13722/1893; D. P. 80300 vom 14. 7. 1893. — [2]) E. P. 22613/1894.

nicht Wasserstoff, sondern Kupfer ausgeschieden wird, werden Gaswiderstand und Polarisation vermieden.

Vortheilhaft soll es nach C. Kellner[1]) sein, die Zersetzungs- von den Bildungszellen räumlich und elektrisch vollständig zu trennen. Die Bildungszellen, die ausser dem Amalgam eine besondere Elektrode enthalten, können also durch Hintereinanderschaltung auf ein vom Zersetzungsstrom unabhängiges Potential gebracht werden. Das mit Amalgam beladene Quecksilber fliesst durch einen beiderseitig wirkenden Kipptrog aus der Zersetzungszelle in eine darunter stehende Bildungszelle, aus dieser in eine zweite u. s. f. Aus der letzten wird das Quecksilber in die zugehörige Zersetzungszelle zurückgeführt. Bei Verarbeitung schwer zersetzbarer Amalgame kann in den Bildungszellen die Wasserzersetzung durch eine besondere Stromleitung begonnen werden. Andererseits kann man die in den Bildungszellen durch die Wechselwirkung des Amalgams und der besonderen Elektroden erzeugten Ströme zur Leistung äusserer Arbeit benutzen.

Nach den Kellner'schen Verfahren wird schon seit längerer Zeit in Hallein und in Clifton (Lancashire) fabriksmässig Chlor und Aetznatron erzeugt. In Golling bei Hallein werden 2500 P., in Borregaard (Norwegen) 5000 P. der Fabrikation nutzbar gemacht.

Für Arbeiten mit ruhender Quecksilberkathode schlägt C. Kellner[2]) vor, das Quecksilber durch einen Schieber abwechselnd in den Bildungs- und den Zersetzungsraum zu befördern. Dieser »Glockenschieberapparat«

[1]) D. P. 85567 vom 5. 7. 1895; E. P. 7458/1895. — [2]) D. P. 80212 vom 23. 10. 1894.

besteht aus einem Behalter *A* (Fig. 40) als Zersetzungsraum, der den Elektrolyten aufnimmt, und einem darin eingehängten, mit Wasser, Säure oder dergleichen gefüllten Trog *B*, dem Bildungsraume. Dieser besitzt im Boden Oeffnungen *b*. Deren überhöhte Ränder *b'* verhindern das Quecksilber *C* am Ausfliessen. Die Anoden *D* sind horizontal oder vertical angebracht und können in letzterem Falle in den Trog *B* hineinragen. Ueber jeder Trogöffnung kann eine Glocke *E* aus nichtleitendem

Fig. 40.

Materiale, die in das Quecksilber taucht, hin- und hergeschoben werden. Damit bei dieser Bewegung das Quecksilber nicht verdrangt wird, besitzt der Glockenrand oder der Boden des Troges *B* Schlitze oder Ausschnitte. Bei grösseren Apparaten werden sämmtliche Glocken vortheilhaft zu einem mit Zwischenwänden versehenen Deckel vereinigt, wobei die Zwischenräume zwischen je zwei Glocken durch seitliche Oeffnungen mit dem Troge communiciren. Das gebildete Gas wird durch Rohre *F* durch die Glocken der Reihe nach hindurchgeführt und aus der letzten Glocke abgeleitet. Bei der voll ausge-

zeichneten Stellung der Glocken bildet das Natrium mit dem innerhalb der Glocken *E* auf der rechten Seite der Anoden *D* befindlichen Quecksilber Amalgam. Werden nun die Glocken nach links in die punktirt gezeichnete Stellung verschoben, so kommt die ruhende Quecksilberkathode mit dem Amalgam in den Bildungsraum; es bildet sich Natriumhydroxyd. Gleichzeitig gelangt der vorher ausserhalb der linksseitigen Scheidewände der Glocken, also im Bildungsraum befindliche Theil der Quecksilberkathode in den Zersetzungsraum und amalgamirt sich mit dem Natrium. Werden die Glocken nun wieder nach rechts zurückgeschoben, so kommt das links von den Anoden befindliche Quecksilber nebst Amalgam in den Bildungsraum, das rechts von den Anoden aus dem Amalgam abgeschiedene Quecksilber in den Zersetzungsraum zur erneuten Amalgambildung.

Bei dem Apparate von A. Koch[1]) schafft ein mechanisch bewegter Schieber, der auf einer dicht unter dem Niveau des Quecksilbers liegenden Bodenplatte gleitet, nicht nur das Kohlenpulver, das von der Anode etwa abfällt, sondern auch die Amalgamschicht ständig aus dem Elektrolysirraume heraus. Dadurch wird die Kathodenoberfläche unausgesetzt blank erhalten und ein continuirliches Arbeiten ermöglicht.

Principiell davon ganz verschieden arbeitet F. Störmer[2]). Er will die grossen Energieverluste, die Bildung fremder Producte und andere Uebelstände, die durch die zurückzersetzende Wirkung der von dem Quecksilber

[1]) D. P. 90637 vom 22. 11. 1895. — [2]) D. P. 89902 vom 8. 12. 1894; N. P. 4368 vom 26. 11. 1894; E. P. 10445/1895.

aufgenommenen Alkalimetalle auf das Wasser der Salzlösung entstehen, dadurch vermeiden, dass er die Oberflächenschicht des Quecksilbers als eine bestimmt abgesonderte Haut in vollkommener Ruhe erhält, die darunter befindliche Hauptmasse aber lebhaft bewegt. Durch das energische Mischen oder Rühren wird die Absorptionsfähigkeit des Quecksilbers wesentlich erhöht, sodass eine Uebersättigung der obersten Schichten mit Alkali und somit eine Rückzersetzung nicht eintreten kann. Zur Ausführung des Verfahrens dient am besten eine in das Quecksilber versenkte durchbrochene Platte oder ein Drahtgewebe, die in Bewegung gehalten werden, ohne die Oberfläche des Quecksilbers zu durchbrechen.

Rosenbaum[1]) theilt eine feste Glocke durch verticale Wände in abwechselnd kleine (»Chlorkammern«) und grosse Räume (»Hydratkammern«), die sämmtlich durch Quecksilber abgeschlossen werden, das sich am Boden eines die Haube umgebenden drehbaren Troges befindet. Der Trog und die in den Chlorkammern angebrachten Anoden befinden sich in einem Stromkreise. Ein anderer enthält die Elektroden in den Hydratkammern und zwar die dicht über dem Quecksilber befindlichen Anoden und die höher angeordneten Kathoden. In die Chlorkammern lässt man Salzlösungen, in die Hydratkammern Wasser fliessen. Der Stand der Flüssigkeitsschichten wird durch eine über dem Quecksilber stehende Schicht von schwerem Oele geregelt. Man dreht während der Elektrolyse den Trog mit solcher Geschwindigkeit, dass das Quecksilber in den Chlorkammern etwa 0·2% Natrium aufnimmt. Dieses wird

[1]) A. P. 546348 vom 17. 9. 1895.

dann in den Hydratkammern durch den an den Anoden auftretenden Sauerstoff oxydirt.

Einen ähnlichen Apparat, bei dem die Zellen, die Theile einer ringförmigen Glocke bilden, still stehen. das Quecksilber aber sich in einer rotirenden flachen Pfanne befindet, giebt C. Kellner[1]) an.

A. Sinding-Larsen[2]) hält das Quecksilber in einem ringförmigen Raume, der über dem Quecksilber mit Wasser gefüllt ist, durch ein Schaufelrad in kreisender Bewegung. Es fliesst unter den Wänden einer Nische hindurch, die den Anodenraum bildet und mit einem inneren kreisrunden Raum, der wie sie Salzlösung enthält, in Verbindung steht. Um das Haften von Chlor an der Anode zu vermeiden, rotirt sie.

Durch geringen Quecksilberverbrauch zeichnet sich das Verfahren von H. J. Castner aus, das von den bisher technisch ausgeführten wohl das beste ist. Der Gedanke,[3]) Anoden- und Kathodenraum durch sich bewegendes Quecksilber derart zu verbinden, dass der Strom nur durch das Quecksilber von der Anode zur Kathode gelangen kann, wird entweder durch Anwendung einer Rührvorrichtung[4]) oder dadurch ausgeführt,[5]) dass der elektrolytischen Zelle Kippbewegungen ertheilt werden. Dazu ruht z. B. ihr hinteres Ende auf einstellbaren Gelenkspitzen oder Schneiden und das vordere auf Excentern, durch deren Rotation die Zelle abwechselnd gehoben und gesenkt und somit das Amalgam oder Quecksilber von der einen nach der anderen Abtheilung

---

[1]) E. P. 20259/1894. — [2]) A. P. 525555 vom 4. 9. 1894. — [3]) E. P. 16046/1892. — [4]) D. P. 88230 vom 14. 9. 1892. — [5]) E. P. 10584/1893; A. P. 518135; D. P. 77064 vom 7. 6. 1893.

unter der diese Abtheilungen trennenden Scheidewand hinweg bewegt wird. Die Geschwindigkeit der Excenter wird so geregelt, dass Zeit bleibt, während der das Amalgam oder Quecksilber wieder in das Niveau gelangen kann. Die Tiefe der Quecksilberschicht beträgt 3 mm. In der Zersetzungszelle lässt sich wegen der theilweisen Zersetzung des Wassers eine Wirksamkeit von 100% wie in der Bildungszelle, nicht erzielen. Deshalb muss zur Verhinderung der Oxydation des Quecksilbers in der Bildungszelle mehr Strom als durch diese durch die Zersetzungszelle fliessen. Um dies zu erreichen,[1]) leitet man in letztere einen Zusatzstrom oder schaltet die Bildungszelle zeitweise aus dem Hauptstromkreise aus oder schliesst einen Theil des letzteren kurz. Häufig[2]) sind drei Abtheilungen vorhanden, von denen die beiden äusseren die stetig circulirende Kochsalzlösung und die Kohlenanoden, die mittlere die Aetznatronlösung und eine Eisenkathode enthält. Die Aetznatronlösung wird jede Stunde durch Einlassen von Wasser zum Ueberfliessen in ein Sammelrohr gebracht. Die Zellen sind in Serie geschaltet. Es entsteht nur ein kleiner Verlust an elektrischer Energie durch theilweise Wiedervereinigung des Chlors mit dem Natrium, während Hypochlorite sich nicht bilden. Der elektrische Effect beträgt 88—90%. Seine Höhe erklärt sich vor allem dadurch, dass das Amalgam stets unmittelbar nach seiner Bildung zerlegt wird, sodass das Quecksilber selten mehr als 0·02% Natrium enthält. Daraus und aus dem äusserst geringen Abstande der Elektroden

[1]) Vgl. dazu E. P. 16946/1892. — [2]) Eng. a. Min. J. 1894, 270; vgl. a. Chem. Trade J. (1891) 15, 211; Electrician (1894) 33, 629.

folgt auch die niedrige Zersetzungsspannung von 4 V. bei 550 A. In jeder der Zellen von 6 Fuss Länge, 3 Fuss Breite und 6 Zoll Tiefe können durch $3^1/_2$ ind. P. täglich $56^1/_2$ Pfd. Salz zersetzt und daraus $38^1/_2$ Pfd. $99^1/_2$%iges Aetznatron und $34^1/_2$ Pfd. Chlor, das 3—5% Wasserstoff beigemischt enthält, erzeugt werden. Der Verlust an Quecksilber soll nur 5% im Jahre betragen.[1]

E. Hermite und A. Dubosc[2], sowie G. J. Atkins und E. Applegarth[3] verwenden an der Kathode herabrieselndes Quecksilber. Greenwood[4] bringt in seinem früher[5] beschriebenen Apparate an der Kathodenzelle eine Quecksilberzuleitung an. Nichts Neues bieten die Verfahren von Drake[6] und E. u. G. Andreoli[7].

Eine lebhafte Amalgam- und Quecksilbercirculation durch Anoden- und Kathodenräume erreicht C. Kellner[8] dadurch, dass er an Cylindern oder Wänden aus Steingut oder Porzellan, die Elektrolysirraum und Zersetzungsraum des Amalgams trennen, zahlreiche schraubengangförmige Rinnen so anordnet, dass die ungeraden Schraubengänge sich in der Elektrolysirzelle, die geraden sich in der Zersetzungszelle befinden. Beide Reihen von Rinnen sind durch Schlitze oder Spalten in der isolirenden Wand verbunden. Durch die Rinnen fliesst Quecksilber. Hat dieses im Elektrolysirraume Natrium aufgenommen, so gelangt es durch den Spalt in den Zersetzungsraum, giebt, während es dessen erste Rinne durchläuft, das Natrium ab; kommt dann durch den Spalt in die zweite Rinne des Elektrolysirraumes, wo es wieder Natrium

---

[1]) 31. Alkali Report für 1894, S. 66. — [2]) Vgl. S. 179. — [3]) Vgl. S. 179. — [4]) E. P. 5999/1891. — [5]) S. 204. — [6]) E. P. 7986/1894. — [7]) E. P. 15042/1895. — [8]) D. P. 85360 vom 15. 12. 1894.

aufnimmt u. s. f. Bei sehr grossen Apparaten sind die Rinnentheile in den räumlich von einander getrennten Bildungs- und Zersetzungsbehältern angeordnet und durch äussere gebogene Rohre mit einander verbunden. Das Quecksilber kreist dann in nur einem halben Schraubengange zwischen drei gegenpoligen Elektroden und ist hierbei von beiden Seiten der Wirkung dieser Elektroden ausgesetzt, sodass also nur die Hälfte des Quecksilbers erforderlich ist, während die Leistung dieselbe wie bei der zuerst beschriebenen Anordnung bleibt.

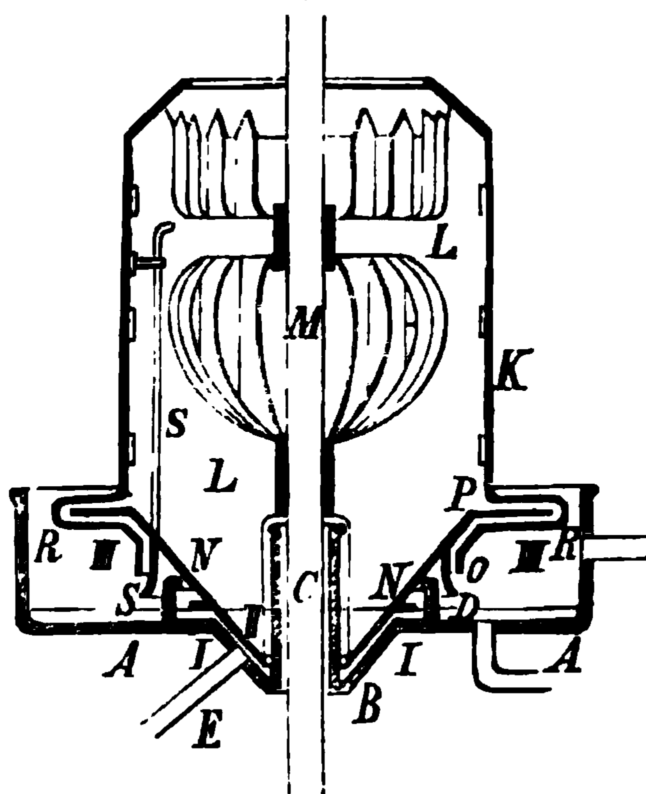
Arlt[1]) lässt das als Kathode dienende Quecksilber (oder ein anderes flüssiges Metall oder eine Legirung) in Form von Schichten, Strahlen oder Sprühregen in den Elektrolysirapparat eintreten. Das sich am Boden sammelnde Amalgam wird durch Bedecken mit einer schweren Flüssigkeit (Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) geschützt und erst nach dem Abfluss durch eine Oeffnung in dem nach der Kathode hin zusammengezogenen Boden ausserhalb der mit gut schliessendem Deckel versehenen Zelle durch Wasser oder Dampf zersetzt.

Zur Zersetzung des Amalgams verwendet F. Störmer[2]) einen Apparat, der nach Art der Butterfässer mit einer auf- und abbewegbaren Hebevorrichtung ausgestattet ist. Im Boden dieses Hebegefässes sind ziemlich grosse Löcher vorgesehen, durch die Stäbe von etwas kleinerem Querschnitt emporragen, die am Boden des Behälters befestigt sind. Auf diese Weise bilden

[1]) E. P. 15129/1895. — [2]) N. P. 4697 vom 12. 7. 1895; E. P. 24837 1895; D. P. 91204 vom 5. 3. 1896.

sich zwischen den Stäben und dem Umfang der Löcher der Hebevorrichtung ringförmige Spalten, zwischen denen das Amalgam heruntersinkt und hierbei für die Wirkung der Waschflüssigkeit eine ausserordentlich grosse Oberfläche darbietet. Die Hebevorrichtung ist an einer Stange befestigt, die durch eine Stopfbüchse

Fig. 41.



im Deckel des Behälters geht und aussen mit irgend einer passenden Bewegungsvorrichtung verbunden ist.

A. Sinding-Larsen[1]) führt das Amalgam in Berührung mit einem Strome Reactionsflüssigkeit continuirlich durch eine Centrifuge (Fig. 41). Diese, die durch flügelförmige Arme *L* auf der Welle *M* angeordnet ist, ragt mit ihrem unteren, konisch gestalteten, unten offenen Theile *N* in den entsprechend geformten Mitteltheil *B* eines feststehenden Behälters *A*, sodass die Centrifuge

[1]) N. P. 5026 vom 26. 4. 1896; D. P. 90961 vom 7. 5. 1896.

auf die in letzteren einströmende Amalgammasse saugend wirkt. Der Mitteltheil *B* ist zweckmässig mit einem die Welle umgebenden, in der Trommel emporragenden Rohr *C* versehen. Der Bodenkonus *N* schliesst sich nicht an die Seitenwand der Trommel an, sondern endet in einem ringförmigen Flantsch *P*, der von einer entsprechend geformten Erweiterung *R* der Trommelwand umgeben wird, sodass zwischen dem Flantsch und der Erweiterung ein heberförmiger Abfluss für das ausgewaschene Quecksilber gebildet wird. Der Abfluss der gebildeten Lauge wird durch ein innerhalb der Trommel angeordnetes Rohr *S* bewerkstelligt.

Das Natrium kann auch durch geschmolzenes Blei oder Zinn aufgenommen werden.[1]) Cl. Th. J. Vautin[2]) schmilzt die Metalle und das darauf liegende Chlorid auf einem Flammofenherd und zersetzt die Legirung in einem mit diesem communicirenden Hilfskessel durch Wasserdampf. Die Legirung kann auch auf dem Herd von Zeit zu Zeit in ein Wasserbad abgelassen werden. Das verbrauchte Blei oder Zinn wird gleichzeitig wieder ersetzt. Die Anodenkohlen sind zum Schutze vor der Rostflamme und zur Ableitung der Gase von Behältern aus feuerfestem Thon umgeben.

L. P. Hulin wendet bei der Darstellung der Legirungen Hilfsanoden aus Blei an.[3]) Werden die Producte oxydirt[4]) und durch Flügel einer Welle dann schnell von der Metallfläche entfernt, so erhält man Natriumplumbat, das durch heisses Wasser in Bleisuper-

---

[1]) Vgl. S. 181 ff. — [2]) D. P. 78001 vom 9. 1. 1894. — [3]) Vgl. S. 181. — [4]) E. P. 28274/1893.

oxyd und Natronlauge zerlegt werden kann. Bleiben die Oxydationsproducte längere Zeit mit der Legirung in Berührung, so wird das Bleisuperoxyd des Plumbats durch das Natrium der Legirung wieder zu Blei reducirt, während als Oxydationsproduct hauptsächlich Natriumoxyd entsteht.

Die Legirung kann auch direct durch Wasserdampf zersetzt werden. Um dies gefahrlos bewerkstelligen zu können, verhindert L. P. Hulin [1]) eine directe Berührung beider dadurch, dass er auf der Legirung, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten heizbaren Behälter befindet, zunächst durch Dampf eine Alkalioxydhydratschicht bildet. Die weitere Oxydation des Alkalimetalls geschieht dann lediglich auf Kosten des darüber befindlichen Aetzalkalis, während dieses gleichzeitig Wasserdampf, der sich aus einer oberen Schale ausbreitet und durch den entwickelten Wasserstoff verdünnt wird, absorbirt.

Mit der Herstellung von Alkalihydraten und Ammoniak will L. P. Hulin [2]) die Erzeugung von Accumulatorenelektroden, also von elektrischer Energie verbinden, dadurch, dass er Platten aus Blei-Alkalimetall-(besonders Barium-) Legirung in Wasser taucht, dem Alkalinitrat-, -sulfit- oder -bisulfitlösung zugesetzt ist, die ihren Sauerstoff ohne merkliche Gasentwicklung abgiebt und durch Zufügen von Kohlenplatten ein galvanisches Element bildet, durch das Bleischwammplatten, die neben Kohle in Schwefelsäure stehen, in Superoxydplatten übergeführt werden.

[1]) D. P. 80398 vom 20. 6. 1894. — [2]) D. P. 86459 vom 16. 6. 1894; E. P. 23198/1894.

c[9]) Verschiedene Arbeitsweisen.

Während Cooke[1]) ohne äussere Stromzuführung arbeitete, benutzte Ch. Watt[2]) galvanische Batterien zur Stromerzeugung. Faure[3]) wandte thermoelektrische Batterien an, Loutin[4]) zum ersten Male, soweit die Literatur darüber berichtet, Dynamomaschinen. Diese treiben Spence und Watt[5]) durch Gasmaschinen, die durch den an der Kathode entwickelten Wasserstoff gespeist werden. Th. Wastchuk und N. Glouchoff[6]) gebrauchen den von einer Gasbatterie, die durch die Gase einer Zelle gespeist wird, gelieferten Strom zur Zersetzung von Salzlösung in einer zweiten Zelle.

L. Wollheim[7]) bringt, wie viele nach (und auch wohl vor) ihm, in den Kathodenraum Aetzalkalilösung, in den Anodenraum das entsprechende Alkalisalz oder -Doppelsalz.

Blackmore[8]) verwendet die secundäre Elektrolyse. Er trennt einen mit Salzlösung beschickten Trog von zwei seitlichen, höher stehenden, die Wasser von grösserer Tiefe enthalten und die Elektroden aufnehmen, durch poröse oder dialytische Diaphragmen.

Die Electrochimique Compagnie de St. Béron[9]) säuert die Salzlösung in den Anodenräumen mit Salzsäure an. Durch die Kathodenräume fliesst continuirlich Kochsalzlösung. Die Natronlage kann als solche abgelassen oder direct durch das elektrolytisch entwickelte

[1]) Vgl. S. 187. — [2]) E. P. 18755 vom 25. 9. 1891. — [3]) Vgl. S. 188. — [4]) E. P. 478/1875. — [5]) E. P. 1630/1882. — [6]) Vgl. S. 226. — [7]) D. P. 16126 vom 13. 4. 1881. — [8]) E. P. 23913/1893; A. P. 508804 u. 510834. — [9]) E. P. 13406 vom 10. 7. 1893.

Chlor in Hypochlorit übergeführt oder zur Herstellung von Bleiweiss verwendet werden, indem man in ihr erst in der Wärme Bleiglätte löst und dann diese Lösung in einer Reihe von Kammern mit Kohlensäure behandelt. In die bleifreie alkalische Lösung kann schliesslich Kohlensäure zur Herstellung von Natriumbicarbonat eingeleitet werden. Auch E. A. Le Sueur[1]) neutralisirt die vom Kathoden- in den Anodenraum diffundirende Natronlauge durch Salzsäure.

Faure[2]) bildet die Salzsäure durch Zusatz von neutralem oder saurem Alkalisulfat. Die Salzsäure soll die Unterchlorsäure zerstören.

Neben Aetzalkali stellen J. P. Roubertie, V. Lapeyre und U. Grenier[3]) Salzsäure her. Sie drücken den an der Kathode frei werdenden Wasserstoff nach den schräg (im Zickzack) angeordneten Anoden, die trichterförmig gestaltet sein können. Die Vereinigung mit dem Chlor soll durch Bestrahlung mit Reflectoren oder Glühlampen erleichtert werden. H. Thofehrn[4]) will die Gase zum Theil gemeinschaftlich (zur Herstellung von Salzsäure), zum Theil gesondert dadurch auffangen, dass er zwischen die übereinander liegenden Elektroden einen Schirm einsetzt. Je nach der Breite dieses auswechselbaren Schirms wird mehr oder weniger des an der unteren Elektrode entwickelten Gases abgefangen und nach aussen geleitet.

Das zu zersetzende Salz befördert Richardson[5]) auf einem endlosen Bande durch das Bad. Am Ende

---

[1]) E. P. 15050/1891; A. P. 583330 vom 25. 5. 1897. — [2]) E. P. 16262/1892. — [3]) D. P. 67754 vom 26. 8. 1892. — [4]) D. P. 81792 vom 4. 2. 1894. — [5]) E. P. 19704/1891.

fallen die Rückstände in eine Vertiefung, aus der sie durch ein Schöpfwerk herausgehoben werden.

Soole will Ch. N. Waite[1]) erst durch Bildung eines unlöslichen Sulfats von Schwefelsäure befreien, ehe er sie elektrolysirt.

Seifenabfall-Laugen wollen Lugo und Jackson[2]) als Anodenflüssigkeit mit Zinkelektroden und unter Verwendung von reinem Wasser als Kathodenflüssigkeit elektrolysiren. Dadurch sollen die Laugen geklärt werden; sie sollen eine grössere Ausbeute an reinerem Glycerin geben als die gewöhnlichen Seifenlaugen, und schliesslich wird das in freiem Zustande und in Form gelöster Salze in ihnen enthaltene Alkali wiedergewonnen.

Die Verfahren von Dickson[3]), Fitz-Gerald und Molloy[4]), Richardson und Grey[5]), sowie Geisenberger[6]) enthalten nichts Bemerkenswerthes.

Burghardt[7]) spritzt in dampfförmiges Natrium[8]) Wasser bei solcher Temperatur ein, dass das Hydrat gleich flüssig bleibt. Werdermann[9]) will Natriumsubchlorid $Na_2 Cl$ durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid mit Kohlenanoden herstellen und dieses dann mit Wasser zersetzen.

c[9]) Verfahren ohne Diaphragmen.

Ausser einigen schon in den vorigen Kapiteln berührten Verfahren, die ohne Diaphragmen arbeiten, seien folgende erwähnt.

---

[1]) A. P. 501121 vom 11. 7. 1893. — [2]) A. P. 558970 vom 28. 4. 1896. — [3]) E. P. 2044 u. 2265/1862. — [4]) E. P. 1376/1872. — [5]) E. P. 4417/1884. — [6]) E. P. 3104/1888. — [7]) E. P. 12977/1892. — [8]) Hergestellt nach seinem E. P. 16060/1890. — [9]) E. P. 1938 u. 1934/1873.

Bamberg[1]) trennt Anoden- und Kathodenraum durch eine massive Wand. Die Verbindung der beiden Kammern stellen Röhren her, die in dem einen Raume unter dem Flüssigkeitsspiegel beginnen und im anderen unten münden.

Auch ohne dieses Mittel kann man die Zersetzungsproducte der Elektrolyse während des Stromdurchganges ohne Diaphragma in der Nähe der Elektroden halten, wenn man diese so anordnet, dass nicht etwa durch die verschiedenen specifischen Gewichte, durch aufsteigende Gasblasen, durch starke locale Temperaturerhöhungen etc. Wirbelströmungen in der Lösung hervorgerufen werden, wodurch die aus unveränderter Lauge bestehende Trennungsschicht verwischt wird. W. Bein[2]) setzt daher die Elektrolyse unter Benutzung horizontaler Elektroden nur so lange fort, bis die Trennungsschicht eben verschwinden will. Dann schiebt er an dieser Stelle eine undurchlässige Scheidewand in den Apparat ein und zieht die Zersetzungsproducte gesondert ab.

Cutten[3]) bedeckt den Boden des als Kathode dienenden Gefässes mit einer Gazelage. Darauf steht ein isolirender Teller mit Metallplatte und mehreren senkrecht befestigten Kohlenanoden. Ein Dom, der oben in der Zelle auf einem Ringflantsch steht, führt das Chlor ab.

Roth[4]) setzt Fettsäuren zum Elektrolyten und verwendet eine lösliche Anode, z. B. aus Zinn. Die ent-

---

[1]) E. P. 20413 1891. — [2]) D. P. 84547 vom 22. 10. 1893; E. P. 21898/1894; vgl. a. Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 198; (1896) 2, 276; 3, 10. — [3]) A. P. 510900. — [4]) Ö. P. vom 20. 11. 1894.

stehende Zinnchloridlösung sinkt zu Boden und sondert sich so von dem Seifenleim.

c[10]) Verarbeitung der Aetzalkalilauge.

Gewöhnlich erzeugt man in der Kathodenkammer eine 20%ige Alkalilauge. Craney[1]) hält es für vortheilhafter, nur auf eine 1—2%ige hinzuarbeiten.

Die Laugen sind nach Haeussermann[2]) in Vacuumpfannen, möglichst mit automatischen Entleerungsvorrichtungen für das auskrystallisirende Kochsalz auf 1·45 einzudampfen. Die weitere Verarbeitung zu festem Oxydhydrat erfolgt in den gewöhnlichen Schmelzkesseln.

Auch C. Kellner[3]) dampft erst in Niederschlagungsapparaten ab zur Krystallisation des Kochsalzes. Zu dem Brei setzt er in einem Verdrängungsapparat, der einen falschen, mit Drahtgeflecht bedeckten Boden hat, Kochsalzlösung zu. Die verdrängte Aetzlauge wird wieder abgedampft, die von dem ausgeschiedenen Salze mechanisch zurückgehaltene Natronlösung wieder verdrängt u. s. f., bis der nöthige Stärkegrad erreicht ist.

Statt des Verdampfens empfehlen Solvay & Co.[4]) einen Zusatz von 40° Bé. starker Natronlauge, wodurch alles noch in Lösung befindliche Salz sofort fällt, und nachher Concentration der reinen Aetzlauge in Dreikörper-Vacuumapparaten. Da der entstehende Brei schwer filtrirbar ist, wird er in einem cylindrischen, mit Dampfheizmantel und Siebboden versehenen Gefässe auf 100°

[1]) E. P. 6126/1894. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 21. — [3]) E. P. 9347/1892. — [4]) E. P. 14987/1894.

erwärmt. Dann verdrängt man die Aetzlauge durch oben einfliessende concentrirte Salzlösung.

Browne und Guthrie[1]) wandeln das Natriumhydroxyd in der Lösung durch Zusatz von Natriumbicarbonat in Carbonat um, setzen 2% Natriumsulfat zu, entfärben durch Chlorkalk, dampfen bis zu 26% Natriumcarbonat ein, lassen abklären und dann krystallisiren.

C. Kellner[2]) lässt die Anodenflüssigkeit über Drahtseilen oder Ketten gereinigten Feuergasen entgegenströmen.

c[11]) Kosten.

Wichtig für die Berechnung des Gestehungspreises von elektrolytischem Alkali und Chlor ist die Ermittelung des Wirkungsgrades elektrolytischer Apparate. Dieser hängt nach F. Hurter, Zahorski, Wareïng und Auer[3]) ab von der Stromleistung (a), dem Widerstande der Zelle (R), der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation (e) und der gesammten durch die Zelle geschickten Stromstärke (A) und ist $= \frac{a}{AR + e}$. Der innerhalb der Zelle nutzbar gemachte Energietheil ist also $\frac{ae}{AR + e} = \frac{ae}{V}$. Der Wirkungsgrad des Stromes lässt sich nur durch Messung der aufgewandten Stromstärke und Wägung des erhaltenen Productes bestimmen. Es wird nahe bei 1 liegen, wenn die Producte so schnell wie sie sich bilden dem Bereiche der Elektrolyse ent-

[1]) E. P. 8907/1893. — [2]) D. P. 85041 vom 25. 12. 1894. — [3]) J. Soc. Chem. Ind. (1895) 14, 428; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 535.

zogen werden können. Die elektromotorische Kraft der Polarisation kann annähernd als Minimum aus den thermochemischen Daten berechnet werden, namentlich wenn man die Rückbildung der Endproducte der Elektrolyse zu den Anfangsproducten zu Grunde legt. Genauer ist die directe Messung. Man ermittelt mit einem Voltmeter von 1000 O. Widerstand den Potentialunterschied zwischen zwei Elektroden (V_t) und dann den zwischen einer Hilfselektrode und der Anode (V_a) sowohl wie der Kathode (V_k), so ist $e = V_t - (V_a + V_k)$. Im Grossbetriebe misst man die elektromotorische Gegenkraft (die dabei meist etwas zu niedrig gefunden wird) mit einem Voltmeter einfach durch Stromunterbrechung, sobald die Zelle in gewohnter Weise arbeitet. Oder man schickt durch die Zelle nacheinander Ströme, deren Stärke einmal unter, einmal über der normalen liegt und bestimmt die Potentialunterschiede an den Hauptelektroden. Sind A_1 und A_2 die Stromstärken, V_1 und V_2 die Potentialdifferenzen, so ist $e = \frac{V_1 A_2 - V_2 A_1}{A_2 - A_1}$. So kann auch der Widerstand gefunden werden: $R = \frac{V_2 - V_1}{A_2 - A_1}$. Der Widerstand der Elektroden wird annähernd berechnet, indem der Widerstand von der Verbindungsstelle der Elektroden bis zu deren entgegengesetztem Ende festgestellt, und diese Zahl durch 3 dividirt wird. Der Widerstand der zu elektrolysirenden Lösung wird aus der Entfernung und der Oberfläche der Elektroden und dem bekannten specifischen Widerstande des Elektrolyten gefunden. Den grössten Theil des Gesammtwiderstandes der Zelle bildet in den meisten Fällen der

Widerstand der Diaphragmen. Er nimmt mit steigender Temperatur ab. Mit Kochsalzlösung durchtränkte, 1·5 mm starke Bretter zeigten auf 0·1 qm Fläche 0·080 O. Widerstand bei Birke, 0·130 bei Tanne, 0·196 bei Rothfichte und 0·336 bei Eiche, wogegen ein 10 mm dickes Portlandcement-Diaphragma 0·0340 und ein Pergamentpapier-Diaphragma 0·0376 O. Widerstand ergaben. Einen beachtenswerthen Theil des Widerstandes bilden auch die Kohlenanoden. Der specifische Widerstand der untersuchten Proben schwankte zwischen 0·337 und 5·77, der vor dem Gebrauch elektrisch hoch erhitzter zwischen 0·337 und 0·66. Letztere zeigen bei der Kochsalzelektrolyse auch eine bessere Haltbarkeit.

Nach F. Hurter[1]) kann die zur Zersetzung von Natriumchlorid erforderliche Energie zwar am leichtesten auf elektrischem Wege erhalten werden, in der Praxis werden aber die elektrolytischen Verfahren theurer als die gewöhnlichen.

Cross und Bevan[2]) berechnen unter der Annahme, dass 1 K.-W.-Std. 2·125 Pf. kostet[3]) und man mit einer Spannung von $4^1/_2$ V. arbeitet, die Ausbeute in 24 Stdn. mit 331555 A. zu 8431 kg Chlor oder 22·79 metr.-t 37%igem Chlorkalk und 9·378 t kaustischer oder 12 426 t calcinirter Soda. Diese Mengen von Producten kosten 121 Pfd. Sterl. Dazu kommen beim Le Sueur'schen Verfahren noch 30 Pfd. Sterl. für Erneuerung der Diaphragmen und Anoden und 2 Pfd. Sterl. für Herstellung der Kohlensäure oder 9 Pfd. Sterl. für Verdampfung der Natronlauge. Diese Zahlen dürften nicht zu niedrig

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. (1888) 7, 719. — [2]) J. Soc. Chem. Ind. (1892) 11, 963. — [3]) Vgl. a. Swinburne, ebenda (1894) 13, 455.

gegriffen sein. Haeussermann[1]) berechnet unter der Annahme von Dampfkraft, 350 Arbeitstagen im Jahre und 80% Nutzleistung der angewandten elektrischen Energie die Gestehungskosten für 5000 kg Aetznatron und 12500 kg Chlorkalk zu 1581·88 M., worauf für Generalunkosten noch 25% aufzuschlagen sind. Aehnliche Zahlen gibt K. Elbs[2]) an. Nach ihm genügt eine Betriebskraft von 2400 P., um täglich 18 t Kochsalz zu zerlegen unter Erzeugung von 8355 kg Chlor, entsprechend 20000 kg 30%igem Chlorkalk und 9400 kg Aetznatron. entsprechend etwa 32000 kg Krystallsoda. Die Gesammtgestehungskosten dieser Producte belaufen sich auf 3900—4000 M. und verringern sich noch für Orte mit Wasserkraft. Nach W. Borchers[3]) erfahren die Chloralkalien bei der elektrochemischen Verarbeitung, auf 1 el. P. und einen ununterbrochenen Betrieb von 360 Tagen à 24 Stdn. umgerechnet, folgende Werthsteigerung:

Ausgangsmaterial		Verfahren	Werthsteigerung in M. bei Benutzung von	
Art	Menge in kg.		Wasserkraft	Dampfkraft
Natriumchlorid . .	3468	theoretisch	865	545
» . .	3051	Castner u. Kellner .	797	477
» . .	3264	Hargreaves u. Bird		
» . .	»	» Alkali . .	846	525
» . .	»	» calcinirte Soda	784	464
» . .	»	» Krystallsoda .	820	500
Kaliumchlorid .	4422	theoretisch KOH .	1690	1370
» . .	»	» K_2CO_3 .	1553	1233
» . .	3537	praktisch KOH . .	1336	1054
» . .	»	» K_2CO_3 .	1269	944

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 21. — [2]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 1638; vgl. a. dieses Buch S. 205, 216, 220, 227; John B. C. Kershaw, Electrician (1897) 38, 502. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 114.

Wenn billige Betriebskräfte zur Verfügung stehen und für das Chlor ein guter Absatz vorhanden ist, können die elektrolytischen Verfahren der Chlorid-Zerlegung wohl mit den chemischen concurriren, werden sie vielleicht sogar wegen der reinlicheren Arbeit und der Reinheit der Endproducte allmählich ganz verdrängen. Das Aetznatron in Soda überzuführen ist sicher unökonomisch, da letztere billiger als ersteres ist, und die Mehrkosten für Kohlensäure-Erzeugung ihre Herstellung vertheuern.

c[12]) Geschichtliches.

Um die Entwickelung der elektrolytischen Alkaliindustrie haben sich nach G. Lunge[1]) besonders Frankreich und Deutschland verdient gemacht. In England werden erst seit 1896 grössere Anlagen betrieben oder gebaut, während schon im Juni 1889 die Versuchsfabrik zu Villers sur Hermes bestand, wo chlorsaures Kali nach dem Verfahren von Gall und Montlaur dargestellt wurde.[2]) Zu Vallorbes in der Schweiz ist dieses Verfahren dann seit 1891 im Grossen benutzt worden, so dass die dortigen Anlagen jetzt mit 3000 P. arbeiten. In Saint-Jean de Maurienne in Savoyen wird die Fabrikation von derselben Gesellschaft noch grossartiger gestaltet werden. Erst jahrelang nach Einrichtung des Vallorbeser Grossbetriebes haben sich englische Fabrikanten mit dem angewendeten Verfahren vertraut zu machen gesucht. Ebenso entschieden wie Frankreich in Sachen des chlor-

---

[1]) Zeitschr. angew. Ch. 1896, 517; vgl. E. Andreoli, Eng. a. Min. J. 1896, 568 u. 592. — [2]) Vgl. S. 70.

sauren Kalis gebührt Deutschland der Vortritt in Bezug auf die Ausbildung der elektrolytischen Darstellung von Aetzalkalien und Chlor zu wirklich brauchbaren Fabrikationsverfahren. Im Jahre 1884 schon vereinigten sich drei grosse deutsche chemische Fabriken, Matthes & Weber in Duisburg, Kunheim & Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zwei andere jenen befreundete Firmen, bauten 1888 in Griesheim auf Grundlage der bisherigen Versuche eine Fabrik von 200 P. und vergrösserten diese bedeutende Versuchsanstalt 1892 auf das Doppelte. Das Unternehmen, das seit 1892 die Firma »Chemische Fabrik Elektron, A.-G.« in Frankfurt a. M. führt, hatte ein in jeder Beziehung ausgezeichnetes Ergebniss und begann 1893 bei Bitterfeld (Prov. Sachsen) den Bau einer grossen Fabrik, die im August 1894 den Betrieb eröffnete und schon 1895 verdoppelt wurde. Heute ist auch die Erweiterung der Griesheimer Fabrik beendet, während zwei andere Fabriken in Deutschland und zwei im Auslande, die das Verfahren vom »Elektron« erworben haben, im Bau begriffen sind. Die Fabrikate werden durch die chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht und waren schon 1893 in Chicago als Producte der Elektrolyse ausgestellt. Ausserdem sind schon vor 1894 und seither in Bitterfeld und anderen Theilen der Provinz Sachsen noch mehrere andere elektrolytische Unternehmungen zur Behandlung von Alkalichloriden in grossem Maassstabe angelegt.

J. B. Kershaw[1]) gibt folgende Einzelheiten über die elektrochemischen Alkali-Fabriken:

[1]) Electrician (1897) 38, 501.

Name der Gesellschaft	Ort	Kraft Art	Kraft Grösse in P.	Producte	Process	Anfang der Fabrikation	Jährl. Production
Deutschland.							
Allgemeine Elektricitätsges.	Bitterfeld	D.	1.500	Alkali und Bleichmittel	?	1898	6000 t Bleichm.
Elektron	dto.	D.	?	dto.	?	1894¹)	—
dto.	Frankfurt	D.	400	Aetzkali, Bleichm., fl. Chlor	?	1890²)	1000 t Bleichm.
Elektrochemische Werke	Berlin	D.	?	Aetzkali	?	?	—
Solvay Ammonia Soda Comp.³)	Osternienb.	?	?	Alkali u. Bleichmittel	?	1895	—
dto.	?	?	?	dto.	Castner-Kellner	1897	—
Vereinigte chemische Fabriken²)	Leopoldshall	?	?	Kaliumcarbonat u. Chlor	Spilker-Löwe	1892	—
England.							
Castner-Kellner Alkali Comp.	WestonPoint	D.	?	Alkali u. Bleichmittel	Castner-Kellner	1897	13600 t Bleichm. 6300 t Aetznatr.
The Electro Chemical Comp.	St. Helens	D.	1.100	dto.	Richardson-Holland	1895	4000 t Bleichm. 2000 t Aetznatr.
Vautin's Electro Chemical Comp.³)	Bolton	?	?	?	Vautin	?	—
Gen. Electrolytic (Parent) Comp.³)	Farnworth	D.	?	Natriumcarb. u. Bleichm.	Hargr.-Bird	?	—
Vereinigte Staaten von Amerika.							
Electro Chemical Comp.	Niagara	W.	800	Alkali u. Bleichmittel	Castner-Kellner	1896	—
Electro Chemical Comp. of U. S. A.	Rumf. Falls	W.	1.100	dto.	Le Sueur	1892	1000 t Bleichm.
Mathieson Alkali Comp.	Saltville	?	?	dto.	Castner-Kellner	1895	—
dto.	Niagara	W	?	dto.	dto.	1897	—
Walton-Ferguson Electro-Chemical Co.	dto.	dto.	1.000	dto.	?	1896	330 t Aetznatr.
Oesterreich.							
Consortium f. Electroch. Ind.	Golling	W.	2.500	Alkali und Chlor	Kellner	1896	—
Kellner Partington Paper Pulp Co.	Hallein	W.	2.500	Gebleichter Holzstoff	dto.	1895	6000 t
Schweden u. Norwegen.							
Electro Chemical Company	Stjernfors, S.	W.	75	Gebleichter Holzstoff	Hermite	1892	—
Kellner Partington Paper Pulp Co.	Sarpsborg, N.	W.	5.000	dto.	Kellner	1895	—

¹) An Umfang verdoppelt 1895. — ²) An Umfang verdoppelt 1892. — ³) Noch im Versuchsstadium.

Die Elektrochemischen Werke[1]) hatten im Frühjahr 1896 2500 P. verfügbar und fabriciren Aetzkali, Chlorkalk, Calciumcarbid, Natrium, Magnesium, Chrom und andere Metalle. Die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg haben eine Anlage nach Castner-Kellner begonnen und sind auch an der englischen Castner-Kellner Alkali Comp. mit Capital betheiligt. In Rheinfelden werden von den 16000 P. Wasserkraft 3500 nutzbar gemacht werden; die Elektrochemischen Werke Rheinfelden verfügen über 3 Millionen M. Capital.

In Oesterreich hat das Consortium für Elektrochemische Industrie in Golling bei Hallein nach dem System Kellner eine auf 4500 P. berechnete Anlage errichtet.

In Polen bauen die Allgemeine Elektricitätsgesellschaft und die Castner-Kellner Alkali Comp. Fabriken.

In England errichtet die mit 6 Millionen M. gegründete Castner-Kellner Alkali Comp. eine Fabrik in West Point, nachdem eine grössere Versuchsanlage längere Zeit auf den Werken der Aluminium-Comp. im Betriebe gewesen ist. Die Electrochemical Comp. Ld. in St. Helens (Lancashire) arbeitet nach den Verfahren von Swinburne und Holland.

In Schweden macht die Stockholms Superfosfat-Fabrik Aktiebolag 2000 P. der Wasserkräfte in Mansboe,[2]) in Norwegen die Kellner Partington Co. 5000 P. nutzbar.

---

[1]) Vgl. Jahrb. Elektroch. (1894) 1, 200; (1895) 2, 222; (1896) 3, 271. — [2]) Siehe S. 70.

In den Vereinigten Staaten will die Mathieson Alkali Co. die Castner-Kellner'schen Verfahren einführen. Die Chemical Construction Co. hat eine Anlage an den Niagarafällen.[1])

d) Natriumsuperoxyd.

Alkalisuperoxyde erhielt Hittorf[2]) durch Elektrolyse geschmolzener Sauerstoffsalze.

e) Natriumhydrosulfit.

Ueber die Entstehung von Alkalihydrosulfiten bei der Elektrolyse von Sulfiten und Bisulfiten ist schon auf S. 110 Näheres mitgetheilt. Villon[3]) verwendet filterpressenähnliche Apparate. Holzrahmen werden hinter einander aufgereiht. Je 4 Löcher in den Rahmen bilden fortlaufende Canäle. Der innere Rahmenraum wird durch Platten abgeschlossen; im Innern befindet sich eine durchlöcherte Metallplatte. Die Flüssigkeit kann wegen der vielen Scheidewände nur langsam durchfliessen. Positive und negative Zellen dieser Art wechseln mit einander ab.

Hydrosulfit[4]) kann auch durch indirecte oder secundäre Elektrolyse erhalten werden. Andreoli[5]) bringt in die beiden Räume, die die Kohlenanode und Eisen-

---

[1]) Orrin E. Dunlap, Elektroch. Zeitschr. (1897) 3, 266; vgl. a. Mc. Merle, Mon. scient. (1896) [4] 10, 321; B. Blount, Electrician (1896) 38, 212; Siemens & Halske, Zeitschr. Elektrot. (1896) 14, 765; (1897) 15, 40, 70 u. 107. — [2]) Pogg. Ann. (1847) 72, 481. — [3]) Lum. él. (1891) 40, 131. — [4]) Die Angabe, dass Hyposulfit entsteht, ist sicher falsch. — [5]) Gén. civ. (1895) 136.

kathode enthalten. Kochsalzlösung oder eine andere gut leitende Flüssigkeit, in den mittleren, durch senkrechte poröse Scheidewände davon geschiedenen Raum Bisulfitlauge. Für gewöhnlich bleibt diese letztere bei Stromdurchgang unverändert. Werden aber isolirte Metallplatten eingehängt, so wird sie reducirt.

f) Natriumsulfide.

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat entsteht nach N. Bunge[1]) an der Anode Schwefel und Schwefelwasserstoff, vielleicht aus vorher gebildetem Wasserstoffsupersulfid.

Die Alkalipolysulfide geben nach C. Luckow je nach ihrem Schwefelgehalte entweder keinen Schwefel oder solchen und Sulfate. Im Gemenge mit Sulfaten und Thiosulfaten geben sie Polythionate.

g) Natriumsulfat.

Natriumsulfid und -hydrosulfid können nach Luckow durch den Strom in Sulfat übergeführt werden. Diese Umwandlung ist nach Frank W. Durkee[2]) vollständig. Als Zwischenproducte entstehen Natriumhydroxyd, Natriumthiosulfat und Polysulfide. Wechselstrom verlangsamt die Oxydation, ausserdem werden die Platinelektroden ziemlich stark angegriffen. Auch die Alkalithio-

[1]) Bull. Soc. Chim. (1870) 14, 220. — [2]) Am. Chem. J. (1896) 18, 525; Chem. N. (1896) 74, 70 u. 80.

sulfate gehen nach C. Luckow durch den Strom in Sulfate über. Darling[1]) bringt eine Lösung von rohem Bisulfat[2]) in die beiden äusseren Zellen eines dreitheiligen Troges, Natriumchloridlösung in die innerste. Bei Elektrolyse der letzteren dringen Natriumionen durch die porösen Wände in die äusseren Abtheilungen und verwandeln dort Bisulfat in Sulfat. T. Parker und A. E. Robinson[3]) füllen den Anodenraum mit halbgesättigter Kochsalzlauge, den Kathodenraum mit Ferrosulfatlösung.

h) Natriumpersulfat.

Natriumpersulfat bietet bei der Darstellung Schwierigkeiten wegen der grossen Löslichkeit und geringen Krystallisationsfähigkeit.[4]) R. Löwenherz[5]) will deshalb die Arbeit so regeln, dass sich während der Elektrolyse festes Salz ausscheidet. $D_{A,\ qcm}$ = 3—6 A., Spannung 15 V. Der Raum zwischen Diaphragma und äusserem Gefäss, das zugleich Kathode bildet und von aussen her gekühlt wird, ist mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.: 1 Vol.) gefüllt, die zweckmässig von Zeit zu Zeit erneuert oder wenigstens mit frischer Säure versetzt wird. In die Thonzelle kommt eine gesättigte Lösung von Natriumbisulfat oder von Sulfat mit etwas Schwefelsäure und als Anode ein Platindraht oder kleines Platinblech. Die Flüssigkeit wird durch Rohre, die von kaltem Wasser durchströmt sind, gekühlt und zeitweise mit festem Carbonat neu-

[1]) E. P. 12316/1895. — [2]) Die Umwandlung des Bisulfats in Sulfat bei der Elektrolyse mit Kohlenelektroden haben schon A. Bartoli und Pg. Papasogli 1883 beobachtet. — [3]) E. P. 2310/1889. — [4]) Vgl. Hugh Marshall, J. Chem. Soc. (1891) 59, 771. — [5]) D. P. 81404 vom 18. 1. 1894.

tralisirt. Ist der untere Theil der Thonzelle von festem Persulfat erfüllt, so giesst man die Flüssigkeit in eine zweite Zelle, ergänzt durch Zusatz frischer Sulfatlösung und elektrolysirt weiter. Festes Natriumpersulfat kann nach R. Löwenherz[1]) auch durch Eintragen von festem Ammoniumpersulfat in concentrirte Natronlauge oder durch Zusammenreiben von festem Ammoniumpersulfat mit festem krystallisirtem Natriumcarbonat erhalten werden.

i) Natriumnitrid.

Die Entstehung einer Natriumstickstoffverbindung bei Glimmentladungen ist schon auf S. 123 beschrieben worden.

k) Natriumnitrit.

Bei der Elektrolyse von Alkalinitratlösung zwischen Platinelektroden wird sie nach Daniell[2]) an der Kathode reducirt.

l) Natriumpyrophosphat.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumpyrophosphat wird nach Burckhard Phosphor frei, der sich zum Theil mit dem Platin der Anode verbindet.

[1]) D. P. 77840 vom 18. 1. 1894. — [2]) Phil. Trans. 1837, 144.

18. Kalium.

Kalium kann elektrolytisch auf genau die gleiche Weise wie Natrium erhalten werden.

Matthiessen[1]) hat beobachtet, dass sich aus einem geschmolzenen Gemenge von 2 Mol. Kaliumchlorid und 1 Mol. Calciumchlorid an der Kathode nur Kalium abscheidet. Linnemann[2]) erachtet es am vortheilhaftesten, geschmolzenes Kaliumcyanid durch den Strom von 3 bis 4 Bunsen'schen Elementen zu zersetzen. J. D. Darling und H. A. Forrest[3]) wollen Kaliumnitrat in einem zugleich als Kathode dienenden Schmelzgefässe aus Aluminium elektrolysiren.

Statt der schwierigen chemischen **Trennung** von Alkalisalzen, besonders Kalium und Rubidium, bei der quantitativen Analyse schlägt Köthner[4]) Widerstandsmessungen der Lösungen nach der Kohlrausch'schen Methode vor. Auf dem Messdrahte werden die Punkte bestimmt, von denen die Zweigleitung abgezweigt werden muss, um bei reinen Salzlösungen das Minimum zu erhalten. Die verschiedenen Mischungen beider Lösungen geben unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, wenn

---

[1]) Ann. (1855) 93, 277. — [2]) J. prakt. Chem. (1858) 73, 415. — [3]) Vgl. S. 127. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. (1896) 408; Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 107.

die Gesammtmenge des gelösten Salzes bekannt ist, ihre procentuale Zusammensetzung durch die ihrer Leitfähigkeit entsprechenden, zwischen den beiden Grenzen liegenden Abzweigpunkte an. Die Leitfähigkeit ist dem Mischungsverhältniss direct proportional. Da es schwierig ist, immer unter gleichen Verhältnissen, besonders immer bei derselben Temperatur zu messen, schlägt Ostwald einen in demselben Bade stehenden Elektrolyten von gleichen Dimensionen als Vergleichswiderstand vor. Die Grösse des Widerstands dieses Bades, das eine bekannte Menge des einen Elektrolyten enthält, wird dadurch bestimmt, dass man aus einer Bürette so lange von dem anderen Elektrolyten von ebenfalls bekannter Concentration zutropfen lässt, bis das Telephon das Minimum erreicht hat, d. h. bis die Widerstände gleich sind. Der Widerstand des Bades von bekanntem Salzgehalte lässt sich berechnen, also auch die procentuale Zusammensetzung der unbekannten Lösung. H. Erdmann[1]) bringt in die nicht durch den kalibrirten Draht gebildeten beiden Zweige der Brücke zwei in demselben Wasserbade (15°) stehende Widerstandsgefässe, füllt beide z. B. zuerst mit Kaliumchloridlösung von bekanntem Procentgehalte und ermittelt das Verhältniss der Widerstände, thut dasselbe, nachdem das eine Gefäss mit Kaliumjodidlösung von demselben Gehalte und schliesslich nachdem es mit einer gleichprocentigen Lösung des zu untersuchenden Gemisches von Kaliumchlorid und Kaliumjodid gefüllt ist. Die Berechnung ergiebt sich daraus, dass die Leitfähigkeiten gleichprocentiger Lösungen annähernd umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind. Die Resultate,

---

[1]) Ber. (1897) 30, 1175; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 128.

auch bei Mischungen mit Rubidiumsalzen, zeigen Fehler bis 0.5%, grössere (zufällige?), wenn das Salz mit kleinerem Molekulargewichte sehr überwiegt.

Ueber die Herstellung und Zersetzung des Kaliumchlorats und -perchlorats durch Elektrolyse ist schon auf S. 62 ff, 82, 71 und 41, über die des Kaliumpercarbonats auf S. 152 berichtet worden. Die Herstellung des Kaliumhydroxyds ist analog der des Natriumhydroxyds (vgl. S. 187), ebenso die des Kaliumsuperoxyds (vgl. S. 270) und die des Kaliumcarbonats (vgl. S. 232).

a) Kaliumpersulfat.

Zur Herstellung von festem Kaliumpersulfat wird eine mit Diaphragma versehene Zelle im Kathodenraume mit verdünnter Schwefelsäure, im Anodenraume nach H. Marshall[1]) mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbisulfat, nach Berthelot[2]) mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat in Schwefelsäure, die mit dem 6- bis 8-fachen Vol. Wasser verdünnt ist, beschickt. Beide Abtheilungen werden durch strömendes Wasser kalt gehalten. Die Anode besteht aus einem dicken Platindraht, die Kathode aus einem grossen Platin- (billiger Blei- d. Verf.) Blech. J = 3—3·5 A. Aus 150 ccm Lösung erhält man in 15—20 Stunden 20—25 g Kaliumpersulfat von der Zusammensetzung $K_2 S_2 O_8$.[3]) Der Brei wird durch perforirtes Platin filtrirt, das Filtrat

[1]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 771. — [2]) Compt. rend. (1892) 114, 875. — [3]) Vgl. G. Moeller, Zeitschr. phys. Chem. (1893) 12, 555; R. Löwenherz, Chem.-Ztg. (1892) 16, 838.

wieder ergänzt und weiter elektrolysirt, die Krystalle aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt.

Für Vorlesungsversuche empfiehlt K. Elbs[1]) einen Apparat ohne Zelle. Ein weites Probirglas nimmt eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1·3 auf. Bis unten in das Reagenzglas taucht als Anode ein Platindraht, der bis wenige Centimeter vom Ende in eine Glasröhre eingeschmolzen ist. Der an der Anode entwickelte Sauerstoff wird, damit er keine Flüssigkeit zur Kathode führen kann, von einem unten trichterförmig erweiterten weiteren Glasrohre aufgefangen. Dieses Glasrohr wird dicht unter der Flüssigkeitsoberfläche von einem starken Platindraht schlingenförmig umgeben. Zur Kühlung wird der ganze Apparat in ein Becherglas mit kaltem Wasser eingetaucht. J = 2 A. Bald nach Stromesschluss trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Kaliumpersulfat. Nach 10 Minuten enthält der untere Theil des Reagensglases ein dichtes Haufwerk von Krystallen dieses Salzes.

Trockenes Kaliumpersulfat ist ziemlich beständig und frisch gereinigtes ist geruchlos; nach einiger Zeit entwickelt sich aber ein eigenthümlicher Geruch, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Ueberschwefelsäure oder Anhydrid. Ein unreines Präparat entwickelt langsam Ozon. 100 Th. Wasser von 0^0 lösen 1·77 Th. Kaliumpersulfat. Beim Glühen hinterbleibt Kaliumsulfat, während Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid entweichen. Starke Lösungen auf dem Wasserbade verdampft, oder Krystalle mit starker Salpetersäure oder Schwefelsäure gelinde erwärmt, geben Ozon, mit Salzsäure erwärmt Chlor. Die

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 162.

Lösung giebt mit der anderer Metallsalze keine Fällungen des betreffenden Persulfats, sondern höchstens solche, die auf vollständiger Zersetzung des Kaliumpersulfats beruhen. So fällt aus Bariumsalzlösungen Bariumsulfat, aus Bleisalzlösungen Bleisulfat. Beim Vermischen mit Silbernitratlösung entsteht erst Silbersulfat, das dann nach der Gleichung $Ag_2 S O_4 + H_2 O = Ag_2 O + H_2 S O_4$ weiter zerlegt wird. Aus Fehling'scher Lösung fällt röthliches Kupferperoxyd, aus Mangansalzlösung Mangansuperoxyd, aus Kobaltsalzlösung Kobaltoxyd. Ferrosulfat- und Kaliumferrocyanidlösung werden oxydirt, Kaliumjodid zersetzt. Organische Farbstoffe werden gebleicht. Aus Alkohol entsteht bei Gegenwart von Wasser in der Wärme Aldehyd. Die neutrale Lösung greift Quecksilber an unter Bildung eines basischen und unlöslichen Sulfats.

b) Kaliumselenide.

Die Lösungen der Kaliumselenide werden schon durch schwache Ströme unter Abscheidung von Selen zersetzt. An der Kathode entwickelt sich, besonders in saurer Lösung, etwas Selenwasserstoff.

c) Kaliumnitrit.

Kaliumnitrit wird nach D. Tommasi durch den Strom zu Ammoniak reducirt. Ist gleichzeitig Nitrat zugegen, so geht dieses erst in Nitrit über.

19. Ammonium.

Bei der Elektrolyse verflüssigten Ammoniaks mit hochgespannten Strömen (3437 V.) färbt sich nach Bleekrode[1]) die Platinanode schwarz und die Flüssigkeit nimmt eine tiefblaue Farbe an (Bildung von Ammonium?), die bei Stromöffnung verschwindet.

Sogenanntes **Ammoniumamalgam**, das aber nach Davy[2]) nur $^{1}/_{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält, und vielleicht nur eine Quecksilber-Stickstoffverbindung ist, haben Berzelius und Pontin[3]), sowie Seebeck und Trommsdorff[4]) dargestellt. Sie legen ein Stück Salmiak oder Ammoniumcarbonat auf ein zur Anode gemachtes Platinblech, graben ein Loch hinein, befeuchten es schwach, füllen mit Quecksilber und tauchen einen Platindraht als Kathode ein. Aehnlich kann man auch ammoniakhaltige Ammoniumchloridlösung oder die concentrirte Lösung irgend eines anderen Ammoniumsalzes, mit Ausnahme des Nitrats, die sich in einem Probirrohre über Quecksilber befindet, elektrolysiren; an der Anode entwickelt sich Stickstoff.

---

1) Proc. Roy. Soc. (1876) 25, 322. — 2) Phil. Trans. (1809) 39; Gilb. Ann. 32, 378; 33, 245. — 3) Econom. Ann. (1808) 110; Gilb. Ann. 36, 247. — 4) Gilb. Ann. (1808) 28, 367.

Auch Verbindungen des Ammoniums mit anderen Metallen, die sogenannten **Nitrogurete**,[1]) hat man elektrolytisch dargestellt. Als Daniell[2]) in seinem Elemente das Zink in Salmiaklösung tauchte, beobachtete er auf dem Kupfer nach einiger Zeit eine graue erdige Masse. Gore[3]) erhielt bei der Elektrolyse einer Salmiaklösung mit 6 seiner Elemente zwischen einer Kathode aus Platindraht und Anoden aus Zink, Cadmium oder Kupfer unter geringer Lösung der letzteren an der Kathode dunkle, meist chocoladenfarbige schaumige Niederschläge, die Stickstoff und theilweise Wasserstoff, aber kein Ammoniak entwickelten. Die Kupferverbindung ist nach P. L. Aslanoglou[4]) kein Nitrid, sondern lediglich ein inniges Gemenge von Kupferoxydul mit metallischem Kupfer. Aehnlich besteht nach H. Pauli[5]) der mit Zinkanode erhaltene Niederschlag nur aus Zink. Wird Ammoniumnitratlösung mit Silberanode elektrolysirt, so entsteht erst ein gelbbrauner Niederschlag von Silberoxyd, bei fortgesetzter Elektrolyse metallisches Silber.

Durch Elektrolyse einer gemischten Ferrosalz- und Ammoniumchloridlösung erhält man einen stahlartig aussehenden Niederschlag, der bei starken Strömen schwammig ist. Getrocknet riecht er nach Ammoniak, stärker beim Erhitzen. Der Geruch verschwindet allmählich. Der gepulverte Niederschlag entwickelt mit kochendem Wasser Wasserstoff. Meidinger betrachtet ihn als eine Eisen-Ammoniumverbindung, Kraemer als Stickstoffeisen mit 1·5% Stickstoff.

---

[1]) W. II, 515. — [2]) Phil. Trans. 1837, 144. — [3]) Phil. Mag. (1841) 18, 548 u. 19, 97. — [4]) Chem. N. (1891) 64, 313. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 137.

a) Ammoniumsulfat.

Kennedy[1]) leitet ammoniakhaltige Hochofen- und schwefligsäurehaltige Röstgase in mit Wasser berieselte Thürme und elektrolysirt, um Ammoniumsulfat zu gewinnen, die so erhaltene Ammoniumsulfitlösung unter Verwendung eines Diaphragmas mit Kohlenelektroden.

b) Ammoniumpersulfat.

Ammoniumpersulfat wird ähnlich wie das Kaliumpersulfat[2]) dargestellt. H. Marshall[3]) nimmt als Anodenflüssigkeit eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure, die im Verhältniss 1:6, Berthelot[4]) und K. Elbs[5]) in solcher, die im Verhältniss 1 Vol.:8 Vol. verdünnt ist, während als Kathodenflüssigkeit eine Mischung gleicher Vol. concentrirter Schwefelsäure und Wasser dient. Die Kathode wird von einer den Thoncylinder umschliessenden cylindrischen Bleiplatte, die Anode von einem dünnen Platindraht gebildet. $D_{A,\ qcm} = 2—3$ A., Spannung 8 bis 5 V. Die Zelle wird durch Eis gekühlt, sodass die Temperatur nicht über 20° steigt. Nach 3—4 Stunden wird die Anodenflüssigkeit von dem ausgeschiedenen Persulfat durch Glaswolle abfiltrirt und nach Sättigung mit Ammoniumsulfat weiter elektrolysirt. Aus je 100 ccm Anodenflüssigkeit erhält man, ausser bei der ersten Operation, 20—40 g Ammoniumpersulfat. Bei continuir-

---

[1]) El. Rev. (1887) 21, 435; El. Anz. (1887) 875; Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 51. — [2]) Vgl. S. 276. — [3]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 771. — [4]) Ann. Chim. Phys. (1893) [6] 26, 526. — [5]) J. prakt. Chem. (1893) 48, 185.

lichem Arbeiten wird die Kathodenflüssigkeit allmählich durch einwandernde Ammonium-Jonen alkalisch, was sich durch Schwächung des Stromes zu erkennen giebt. Man setzt dann frische Schwefelsäure zu. Andererseits wird die Anodenflüssigkeit nach und nach saurer. Man lässt deshalb nach 2—3 Operationen in sie unter Eiskühlung durch einen Trichter mit capillarem Rohre so viel Ammoniakflüssigkeit, die mit Ammoniumsulfat gesättigt ist, fliessen, dass sie nur noch schwach sauer ist.

Da Ammoniumpersulfat leicht löslich (58 Th. in 100 Th. Wasser von 0°) ist, reinigt man es am besten durch Kühlung einer bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur gesättigten Lösung mit Eis. Die Mutterlauge wird im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Ammoniumpersulfat, das u. a. von Curchod, Matras & Co. in Nyon (Schweiz) und von der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin fabriksmässig dargestellt wird, führt als Oxydationsmittel Phenol und Phenolcarbonsäuren in mehrwerthige über. Bei der Extraction des Goldes mit Kaliumcyanidlaugen soll es die Umwandlung des Goldes in Kaliumgoldcyanür beschleunigen, indem es den Luftsauerstoff unterstützt. Wegen seiner Oxydationswirkungen ist Ammoniumpersulfat nach L. Wacker[1]) auch ein gutes Desinfections-, Conservirungs- und Desodorirungsmittel.

c) Ammoniumnitrit.

Ammoniumnitrit haben S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[2]) durch dunkle elektrische

[1]) Centralbl. Bakt. (1894) 16, 508. — [2]) Ber. (1897) 30, 135.

Entladungen mit 3—5 A. und etwa 70 V. in dem Berthelot'schen Ozonisator aus Stickstoff und Wasser in Bestätigung einer älteren Beobachtung Berthelot's[1]) erhalten. Ferner bildet es sich nach D. Tommasi[2]) neben Ammoniak bei der Elektrolyse von Natriumnitratlösung. Dieselben Producte erhält man nach Gladstone und Tribe durch das Zink-Kupfer-Paar aus Ammoniumnitratlösung in der Kälte, während in der Wärme sich Stickoxyd entwickelt.

d) Ammoniumnitrat.

Ueber seine Herstellung durch dunkle elektrische Entladungen wurde schon auf S. 127 berichtet. Bei der Elektrolyse rauchender Salpetersäure entsteht es nach A. Brester[3]) an der Kathode.

e) Hydroxylamin.

Hydroxylamin bildet sich nach Zorn (1879) bei der Elektrolyse von Alkali- oder Ammoniumnitrit- oder -nitratlösung mit Quecksilber als Kathode. Unter denselben Bedingungen entsteht es bei der Elektrolyse von Silbernitratlösung neben blassgelbem Silberhyponitrit, das sich beim Erhitzen unter Explosion in Silber und Stickoxyd zersetzt.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (1878) 29, 338. — [2]) T. 649. — [3]) Bull. Soc. Chim. (1866) 8, 23.

20. Rubidium.

Rubidium wird durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung seines Chlorids mit Calciumchlorid,[1]) **Rubidiumamalgam** nach Bunsen[2]) aus einer concentrirten Lösung von Rubidiumchlorid erhalten, die zwischen Quecksilber als Kathode und einem Platindraht als Anode elektrolysirt wird.

Rubidiumpercarbonat.

Die Darstellung des Salzes ist schon auf S. 152 beschrieben worden.

---

21. Caesium.

Caesium kann durch Elektrolyse seines geschmolzenen Chlorids nicht erhalten werden, da es entweder verbrennt oder in einer Wasserstoffatmosphäre sich in der Schmelze unter Bildung eines Subchlorids löst, wohl aber nach Setterberg[1]) durch die einer Schmelze von 4 Th. Caesiumcyanid und 1 Th. Bariumcyanid. Das **Amalgam** wird nach Bunsen[2]) wie das des Rubidiums unter Verwendung sehr dichter Ströme gewonnen.

---

[1]) T. 177. — [2]) Pogg. Ann. (1861) 113, 364.

Hieran schliesst sich die zweite Abtheilung dieses Buches.

Elektro-technische Bibliothek. Band XLIX.

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE.

ZWEITER BAND.

ANORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

ZWEITE ABTHEILUNG.

ELEKTROCHEMIE DER ERDALKALI-, ERD- UND SCHWERMETALLE.

Von

DR. FRANZ PETERS.

MIT 1 ABBILDUNG.

WIEN. PEST. LEIPZIG.
A. HARTLEBEN'S VERLAG.

Preis 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Franc = 1 R. 80 Kop.

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE.

ZWEITER BAND.

ANORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

ZWEITE ABTHEILUNG.

ELEKTROCHEMIE DER ERDALKALI-, ERD- UND SCHWERMETALLE.

VON

DR. FRANZ PETERS.

MIT 1 ABBILDUNG.



WIEN. PEST. LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S VERLAG.

1898.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Inhalts-Verzeichniss.

ANHANG.

Abriss der Elektroanalyse.

Literatur.

A. = Felix B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie. Stuttgart 1896.

Am. Chem. J. = American Chemical Journal.

Ann. = Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig's).

Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.

Ann. Gew. Bauw. = Glaser's Annalen für Gewerbe- und Bauwesen.

Ann. Phil. = Annals of Philosophy.

A. P. = Amerikanisches Patent.

Apoth.-Ztg. = Apotheker-Zeitung.

Arch. Hyg. = Archiv für Hygiene.

Arch. ph. nat. = Archives des sciences physiques et naturelles (Genf).

B. = W. Borchers Elektro-Metallurgie. 2. Auflage. Braunschweig 1896.

Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Berg-hüttenm. Ztg. = Berg- und hüttenmännische Zeitung.

B. P. = Belgisches Patent.

Bull. intern. de l'él. = Bulletin internationale de l'électricité.

Bull. soc. chim. = Bulletin de la société chimique de Paris.

Centralanz. El. = Centralanzeiger für Elektrotechnik.

Centralbl. El. = Centralblatt für Elektrotechnik.

Centrztg. Opt. Mech. = Centralzeitung für Optik und Mechanik.

Chem. Centralbl. = Chemisches Centralblatt.

Chem. Ind. = Die Chemische Industrie.

Chem.-Ztg. = Chemiker-Zeitung.

Ch. N. Chemical News.

Cl. = A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. Berlin 1897.

Compt. rend. = Comptes rendus des travaux hebdomaires des scéances de l'Académie des sciences.

D. = Ernst Friedrich Dürre, Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie. Leipzig 1896.

Dingl. = Dingler's Polytechnisches Journal.

D. P. = Deutsches Reichspatent.

Eclair. él. = L'Eclairage électrique.

El. = The Electrician.

El. Anz. = Elektrotechnischer Anzeiger.

El. Echo = Elektrotechnisches Echo.

Elektroch. Zeitschr. = Elektrochemische Zeitschrift (Neuburger).

Elektrot. = Der Elektrotechniker (Wien).

Elektrot. Zeitschr. = Elektrotechnische Zeitschrift.

El. Eng. = Electrical Engineer.

El. Rev. = (The Telegraphic Journal and) Electrical Review.

El. Rundsch. = Elektrotechnische Rundschau (Frankfurt a. M.).

El. World = Electrical World.

Eng. = Engineering (London).

E. P. = Englisches Patent.

Étinc. él. = L'Étincelle Électrique.

F. El. = K. Strecker (u. K. Kahle), Fortschritte der Elektrotechnik. Berlin 1887—1894.

F. P. = Französisches Patent.

Gazz. chim. it. = Gazzetta chimica italiana.

Gén. civ. = Le Génie civil (Paris).

Gilb. Ann. = Annalen der Physik von Gilbert.

Gmelin = Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. 6. Aufl.

Jahrb. Chem. = Meyer's Jahrbuch der Chemie (Braunschweig).

Jahrb. Elektroch. = W. Nerust und W. Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie für 1894 bis 1896. Halle a. S.

J. appl. él. = Journal des applications électriques (Paris).

J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society.

J. de Phys. = Journal de Physique.

J. Frankl. Inst. = Journal of the Franklin Institute.

J. prakt. Chem. = Journal für praktische Chemie.

J. Soc. Chem. Ind. = The Journal of the Society of Chemical Industry.

Ind.-Bl. = Industrie-Blätter (Jacobsen).

L. = G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige. 2. Aufl. 3. Bd. Braunschweig 1896.

L. Färberztg. = Leipziger Färberzeitung.

Lum. él. = La Lumière électrique.

N. = B. Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. Halle 1897.

N. P. = Norwegisches Patent.

Oest. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. = Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

Oe. P. = Oesterreichisches Privileg.

Pharm. Centralh. = Pharmaceutische Centralhalle.

Phil. Mag. = Philosophical Magazin.

Phil. Trans. = Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

Pogg. Ann. = Annalen für Physik und Chemie (Poggendorf).

Pogg. Beibl. = Beiblätter zu Poggendorf's Annalen.

Rev. intern. de l'él. = Revue internationale de l'électricité.

R. P. = Russisches Privileg.

Sch. P. = Schwedisches Patent.

T. = D. Tommasi, Traité d'Electrochimie.

Wied. Ann. = Annalen für Physik und Chemie (Wiedemann).

Wied. Beibl. = Beiblätter zu Wiedemann's Annalen.

Wien. Monatsh. = Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften (Wien).

Wn. = G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität. 2. Aufl Braunschweig 1893.

Wochenschr. niederöst. Gewerbever. = Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbevereines.

Zeitschr. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Zeitschr. angew. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Zeitschr. anorg. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Zeitschr. Ch. = Zeitschrift für Chemie.
Zeitschr. El. = Zeitschrift für Elektrotechnik (Wien).
Zeitschr. Elektroch. = Zeitschrift für Elektrochemie (Borchers).
Zeitschr. phys. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Abkürzungen.

A. = Ampère.
Bé. = Beaumé.
D_{qm} = Stromdichte pro Quadratmeter.
$D_{A, qm}$ = Anoden-Stromdichte pro Quadratmeter.
$D_{K, qm}$ = Kathoden-Stromdichte pro Quadratmeter.
E. = Elektromotorische Kraft.
J. = Stromstärke.
KW. = Kilowatt.
Mol. = Molecül oder Moleculargewicht.
O. = Ohm.
Th. = Gewichtstheil.
V. = Volt.
Vol. = Volumen.
W. = Watt.
Wa. = äusserer Widerstand.
Wi. = innerer Widerstand.

Angewandte Elektrochemie.

Zweiter Band.

Zweite Abtheilung.

1. Kupfer.

Kupfer hat H. Moissan[1]) im Kohlentiegel im elektrischen Ofen durch 350 A. und 70 V. verflüchtigt. Es verbrennt zu gelben Dämpfen von Kupferoxyd.

Ein **Kupferamalgam**, das auf 100 Th. Quecksilber 43 Th. Kupfer enthielt, hat Joule bei Elektrolyse der Sulfat- und Chlorürlösung erhalten.

a) Kupferhydrür.

H. Buff[2]) sowie Poggendorff und Wurtz haben beobachtet, dass bei der Elektrolyse einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung mit Kupfer als Kathode sich auf dieser neben dem Metall ein braunes Pulver niederschlägt, das sich gegen 50° zersetzt und mit Salzsäure Wasserstoff entwickelt. Duter[3]) sprach diesen Niederschlag als Hydrür an. Lenz wollte 4·4 Vol. Gas darin gefunden haben. Nach A. Soret[4]) ist aber der Gehalt an Gas, das neben überwiegenden Mengen (im Durchschnitt $^5/_6$) Wasserstoff noch Kohlensäure enthält,

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) Arch. ph. nat. (1855) 29, 198. — [3]) Compt. rend. (1889) 109, 108. — [4]) Compt. rend. (1888) 107, 733; (1889) 108, 1298.

veränderlich, je nach der Temperatur und der Acidität des Elektrolyten. Der Niederschlag ist um so zerbrechlicher, je mehr Kohlendioxyd er enthält. Auch F. Mylius und O. Fromm[1]) leugnen die Möglichkeit einer Bildung von Kupferhydrür durch Elektrolyse oder durch Zink. Dagegen betrachten F. Foerster und O. Seidel[2]) das schwarze Kupfer als eine Metall-Wasserstofflegirung. Es bildet sich aus verdünnten Kupfersulfatlösungen bei hohen Spannungen. Noch aus $^1/_{20}$ normalen ($D_{qdm} = 0{\cdot}4 - 0{\cdot}8$ Amp.; Spannung 3 bis 11 Volt) und $^1/_{10}$ normalen neutralen Kupfersulfatlösungen lässt es sich erhalten, wenn man den Elektrolyten nicht umrührt, da dann der Strom in der Nähe der Kathode die nothwendige starke Verdünnung selbst herstellt; aus $^1/_{100}$ normalen mit $D_{qdm} = 0{\cdot}4$ Amp. und einer Spannung von 17 Volt auch unter Rühren. Die Entstehung wird durch Anwesenheit von freier Säure erschwert, und zwar um so mehr, je höher die Stromdichte und je concentrirter die Kupfersulfatlösung ist. Auch Zusatz von Ammoniumnitrat zum Elektrolyten wirkt seiner Bildung entgegen, weil es den an der Kathode auftretenden Wasserstoff zu seiner Reduction verbraucht.

b) Kupferhalogenide.

Cuprochlorid entsteht nach Gladstone und Tribe an der Kathode bei der Elektrolyse verdünnter Cuprichloridlösung. In weissen glänzenden mikroskopischen

[1]) Ber. (1894) 27, 630. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. (1897) 14, 106; vgl. a. C. Ullmann, Chem.-Ztg. (1896) 20, 808; Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 516.

Tetraëdern erhielt es Becquerel[1]) beim Eintauchen eines Kohle-Kupferpaares in Salzsäure unter Luftabschluss und Böttger[2]) auf der Anode bei der Elektrolyse von Kupferchlorür in verdünnter Salzsäure zwischen Kupferelektroden.

Kleine Tetraëder der Doppelsalze $Cu\,Cl, 2\,Na\,Cl$; $Cu\,Cl, Ba\,Cl_2$ und $Cu\,Br, 2\,K\,Br$ entstehen nach Becquerel, wenn man den einen Schenkel einer U-Röhre, die unten mit Thon gefüllt ist, mit Kupferacetat und Kupferoxyd, den anderen mit Natrium- oder Bariumchloridlösung beschickt, die beiden Schenkel durch einen Kupferstreifen verbindet und dann die Oeffnungen verkittet. Die Krystalle entstehen auf dem in die Natrium- oder Bariumchloridlösung tauchenden Ende des Kupferstreifens.

Wie Cuprochlorid erhielt Becquerel auch Cuprojodid in Krystallen.

c) Kupferoxyde.

Bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser mit Kupferanoden bildet sich auf den letzteren schwarzes Cuprioxyd. Wendet man starke Ströme (15 Bunsenelemente, G. Planté) oder hohe Spannungen an (100 V., D. Tommasi), so entsteht statt dessen Cuprooxyd. Gladstone und Tribe erhielten es beim Eintauchen eines Kupfer-Silberpaares in angesäuerte lufthaltige Lösungen von Kupfersulfat. Besser nimmt man neutrale

[1]) Mém. de l'Acad. (1824) 11, 63; Ann. Chim. Phys. (1827) 35, 23; (1829) 41, 5; 42, 225; (1830) 43, 131; (1833) 58, 105; (1835) 60, 164. — [2]) Journ. prakt. Chem. (II) 2, 135.

und kochende Lösungen bei geringen Stromdichten. So hat Chassy[1]) aus gesättigter Sulfatlösung bei 100° mit D_{qm} = 100 A. kleine rothe blau angelaufene cubische und octaëdrische Krystalle von Kupferoxydul an der Kathode erhalten.[2]) F. Foerster und O. Seidel[3]) erklären dessen Bildung so, dass erst Cuprosulfat entsteht und dieses, sobald seine Concentration einen gewissen Werth erreicht hat, der Hydrolyse unterliegt. Diese, beziehungsweise die Bildung von Hydroxylionen, ist namentlich gross bei hohen Stromdichten und Spannungen über 1 V. Bei D_{qdm} über 0·3 A. kann sich in neutralen Lösungen auch an der Anode Kupferoxydul bilden. Aus Kupfernitratlösungen haben es Becquerel und V. Dupré[4]) durch schwache Ströme an der Kathode in Krystallen erhalten.

Sehr reine Producte hat C. Luckow[5]) allgemein bei der Herstellung unlöslicher Oxyde und Salze dadurch erhalten, dass er den Elektrolyten und die auf das primär entstandene Product reagirende Salzlösung durch hochgradige Verdünnung elektrolytisch und hydrolytisch stark dissociirt. Die Elektrolyten werden möglichst neutral genommen und ihre Zusammensetzung und Dichte während der Elektrolyse constant erhalten. Speciell zur Darstellung von Cuprioxyd wird eine schwach alkalische 2⁰/₀ige wässerige Lösung von 95 Th. Natriumborat und 5 Th. Natriumchlorid zwischen Kupferelektroden mit D_{qdm} = 0·5 A. und E = 2 V. unter Zuführen von Wasser und Luft elektrolysirt.

---

[1]) Compt. rend. (1894) 119, 271. — [2]) Vgl. a. Q. Majorana, Atti. d. R. Acc. d. Lincei. Rndct. (1895) 1, 371; Ber. (1895) 28, 601. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. (1897) 14, 106. — [4]) Arch. ph. nat. (1857) 35, 98. — [5]) D. P. 91707 vom 4. 12. 1894.

Eine krystallisirte Doppelverbindung von Cuprioxyd mit Calciumoxyd hat H. Moissan[1]) im elektrischen Ofen durch einen Lichtbogen, den eine Maschine von 50 V. und 25 A. lieferte, erhalten.

d) Kupfersulfide.

In Krystallen hat Becquerel Schwefelkupfer und seine Verbindung mit Schwefelkalium nach der auf S. 3 beschriebenen Methode, ferner auch künstlichen Kupferkies durch Einwirkung des Stromes erhalten.

Auf 100—160° erhitztes Cuprosulfid wird nach Hittorf[2]) durch den Strom zersetzt; an der Anode bildet sich Cuprisulfid.

Umgekehrt geht nach A. Mourlot[3]) Cuprisulfid durch 900 A. und 45 V. schon in 3 Minuten in Cuprosulfid über; später verflüchtigt sich auch dessen Schwefel unter Hinterlassung von metallischem Kupfer.

e) Kupfersulfate.

Kupfersulfat verhält sich nach A. Mourlot[4]) beim elektrischen Erhitzen wie das Sulfid. Aus neutraler oder schwachsaurer Sulfatlösung erhielten F. Foerster und O. Seidel[5]) bei D_{qdm} über 0·3 A. an der Anode einen gelben amorphen Niederschlag, wahrscheinlich von basischem Cuprosulfat.

---

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [2]) Pogg. Ann. (1853) 89, 177. — [3]) Compt. rend (1897) 124, 768. — [4]) Siehe oben. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. (1897) 14, 106.

Durch Umsetzung mit Bariumpersulfat[1]) entsteht aus Kupfersulfat Kupferpersulfat.

f) Kupfernitrid.

Ist schon in Abthlg. I, S. 280, behandelt.

g) Kupferphosphat.

Basisches Kupferphosphat erhält C. Luckow unter Beachtung der früher[2]) erörterten allgemeinen Arbeitsbedingungen durch Elektrolyse einer schwach alkalischen $1\frac{1}{2}$%igen Lösung von 80 Th. Natriumchlorat und 20 Th. Natriumphosphat zwischen Kupferelektroden mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5$ A. und E = 2 V. unter Zuführung von Wasser und Phosphorsäure und Einblasen von Luft.

h) Kupferarsenit und -arseniat.

Elektrolysirt man eine heisse 8%ige Natriumsulfatlösung, in der ein Säckchen mit arseniger Säure (an Gewicht so viel wie Kupfer) hängt, zwischen Kupferplatten, so fällt **Scheele's Grün.**[3]) Der Betrieb wird continuirlich, wenn man das Kupfer und die arsenige Säure von Zeit zu Zeit ersetzt.

Versetzt man das Bad statt mit Arsentrioxyd von Zeit zu Zeit mit einer Lösung von Arsensäure (auf 100 g

---

[1]) Siehe später. — [2]) Vgl. S. 4. — [3]) Lum. él. (1894) 52, 376; Elektroch. Zeitschr. 1, 87.

Kupfer 125 g), so erhält man durch 1 P. St. 200—225 g **Mitis-Grün.**

i) Kupfercarbonate.

Auf ähnliche Weise, nur mit dem Unterschiede, dass als lösender Elektrolyt Natriumchlorid, als fällender Natriumcarbonat genommen und keine Luft eingeblasen wird, stellt C. Luckow basisches Kupfercarbonat dar. Krystallisirten Malachit erhält Becquerel[1]) unter Mitwirkung des Stromes durch eine der auf S. 3 beschriebenen ähnliche Arbeitsweise.

k) Kupfersilicide.

Bläulich weisse glänzende krystallisirte Kupfer-Silicium-Verbindungen mit 60·30 und 43·52% Kupfer, 38·62 und 51·51% Silicium, die aber Gemische von $Cu_2\,Si$ mit freiem Kupfer und Silicium sind, gewann G. de Chalmot[2]) durch Erhitzen einer Mischung von Sand, Holzkohle und Kupfer im elektrischen Ofen, oder aus Sand, Kohle und einem Flussmittel bei Verwendung von Kupferkathoden durch 240 A. und 20—30 V.

---

[1]) Compt. rend. (1862) 56, 237. — [2]) Am. Chem. J. (1896) 18, 95; (1897) 19, 118.

2. Silber.

Durch elektrolytische Fällung des Silbers bestimmte W. L. Hardin[1]) sein Atomgewicht zu 107·928. Im elektrischen Ofen kann Silber nach H. Moissan[2]) zum vollen Sieden gebracht werden. Es destillirt ziemlich leicht, und man erhält geschmolzene Kügelchen, einen amorphen grauen Staub und baumartig verästelte Stücke.

a) Silberhalogenide.

Silberchlorid will St. Ch. C. Currie[3]) durch Elektrolyse einer neutralen Lösung von Metall- (z. B. Zink-) Chlorid mit einer Silberanode darstellen. Krystallisirt erhält es Becquerel beim Eintauchen eines Silber-Kohlepaares in Salzsäure, die sich in einer verschlossenen Flasche befindet.

Die Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Silberchlorid und -sulfid bei Luftabschluss zwischen iridiumfreien Platinelektroden gab Th. Gross[4]) eine nicht weiter zerlegbare dunkle Substanz, die unschmelzbar,

---

[1]) Chem. N. (1897) 75, 28. — [2]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [3]) A. P. 466720 vom 5. 1. 1892; F. P. 218458 vom 4. 4. 1892; D. P. 68834 vom 5. 1. 1892. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 223.

sehr widerstandsfähig gegen Säuren und von Platin und allen anderen Substanzen sicher zu trennen ist.

Festes Silberjodid hat O. Lehmann[1]) elektrolysirt. Das an der Anode ausgeschiedene Jod löst sich in dem krystallinischen Silberjodid.

b) Silberoxyde.

Ein »überoxydirtes« Silber erhielt bereits Ritter[2]) an der Anode aus Silberdraht bei der Elektrolyse von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure. Die Bildung erfolgt nach Faraday[3]) secundär. Der schwarze amorphe Körper, den auch Woehler[4]) erhielt, entwickelt nach Boettger in Ammoniakflüssigkeit Stickstoff. Auch bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Sulfate von Natrium mit Silberanoden wird der schwarze Niederschlag gefällt, der häufig Nobili'sche Ringe bildet. Woehler beobachtete bei der Verwendung von Kaliumnitratlösung als Elektrolyt, dass sich die ganze Flüssigkeit mit einem hellbraunen Körper erfüllte, den er für Oxyd ansprach. Hittorf[5]) erhielt bei der Elektrolyse von geschmolzenem Alkalinitrat auf der Silberanode einen schwarzen Körper, Berthelot[6]) bei der von verdünnter Phosphorsäure Nobili'sche Ringe. G. Gore beobachtete das vermeintliche Peroxyd bei der Elektrolyse von Silberchlorat- und -perchloratlösungen, die mit etwas Salzsäure versetzt waren. Der, wie erwähnt, zuerst von Ritter auch bei der Elektro-

[1]) Molecularphysik (1888) 1, 225. — [2]) Gilb. Ann. (1799) 2, 82. (1806) 23, 187; Allg. J. Chem. 3, 561. — [3]) Exp. Res. (1834) Ser. VII, § 808 ff. — [4]) Chem. N. (1868) 18, 189. — [5]) Pogg. Ann. (1847) 72, 481. — [6]) Compt. rend. (1875) 86, 277.

lyse von Silbersulfat- und -nitratlösungen erhaltene braune bis schwarze Körper ist später mehrfach von Neuem dargestellt und untersucht worden. Fischer zersetzt die Nitratlösung (1:8) durch vier Bunsen-Elemente unter Verwendung eines Diaphragmas und öfterem Ersatz der sauer gewordenen Lösung durch eine neutrale. Dem an der Silberanode erhaltenen braunen, bei 100° getrockneten Körper giebt er die Formel $AgNO_3$, $4\,Ag\,O$, $H_2\,O$. Mahla meint, seine grauschwarzen Krystalle hätten die Zusammensetzung $(AgNO_3, 5\,Ag\,O)_2, H_2O$ gehabt. Boettger hat durch Elektrolyse einer concentrirten Silbernitratlösung mit zwei Bunsen-Elementen oder durch die einer 10%igen mit vier Elementen lange glänzende schwarze Nadeln eines Körpers $AgNO_3$, $2\,Ag_2\,O_3$, $H_2\,O$ erhalten. Diese Nadeln zersetzen sich von selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, explosionsartig etwas über 100°. Wasser wäscht Silbernitrat aus ihnen aus (Berthelot). Gorgeu[1]) giebt dem Körper, der auf Oxalsäure unter Entwicklung von freiem Sauerstoff oxydirend wirkt, die Formel NO_5, $4\,(Ag\,O_3)\,HO$; $(O = 8)$.

Der mit $D_{K,\,qdm} = 0{\cdot}13$—$0{\cdot}20$ A. an der Anode sich abscheidende schwarze Körper hat nach O. Šulc[2]) die Formel $Ag_7\,NO_{11}$ und ist vielleicht[3]) als Salz einer Uebersalpetersäure: $7\,Ag_2\,O_2$, $N_2\,O_7$ aufzufassen. Die obige empirische Formel fanden auch E. Mulder und J. Heringa[4]). Die Menge der entstehenden Verbin-

[1]) Soc. chim. de Paris vom 8. 4. 1892; Chem.-Ztg. (1892) 16, 676. — [2]) Věstnik Král. české společnostinauk (1895) II. Cl., 47; Chem.-Ztg. Rep. (1896) 20, 82. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. (1896) 12, 180. — [4]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas (1896) 15, 1 u. 235.

dung scheint unter sonst gleichen Verhältnissen von der Concentration der Lösung abhängig zu sein. Der Körper ist nach den letzteren Forschern aufzufassen als $2\,Ag_3\,O_4\,.\,Ag\,NO_3$ oder als $3\,Ag_2\,O_2\,.\,Ag\,N\,O_5$, d. h. als ein Satz der neuen Säure $H\,N\,O_5$. Für diese Formel spricht die Thatsache,[1]) dass bei der Zersetzung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur 2 At. Sauerstoff (aus $Ag\,NO_5$) abgespalten werden und nach Behandlung mit Wasser ein neues graphitartiges, verhältnissmässig beständiges Superoxyd $Ag_2\,O_2$ hinterbleibt. Bei der vollständigen Zersetzung werden 5 At. Sauerstoff frei, und es bildet sich ein erst bei 300⁰ zersetzbares graphitähnliches Oxyd.

H. Buff[2]) hat bei der Elektrolyse einer sehr verdünnten Silbernitratlösung neben dem Metall einen Absatz von Hydrat erhalten unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff.

c) Silbersulfid.

Krystallisirtes Silbersulfid erhielt Becquerel[3]) nach der auf S. 3 beschriebenen Methode. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird Silbersulfid durch den Strom zersetzt. Bei höherer Temperatur leitet es ebenso gut wie die Metalle. Eine vollständige Zersetzung ist aber nach A. Mourlot[4]) selbst durch die Hitze eines durch 900 A. und 50 V. hervorgebrachten Bogens nicht möglich, wenn auch nur Spuren von Schwefel zurückbleiben.

---

[1]) Ebenda (1897) 16, 58. — [2]) Arch. ph. nat. (1855) 29, 198; 31, 198. — [3]) Compt. rend. (1863) 56, 237. — [4]) Compt. rend. (1897) 124, 768.

d) Silbersilicide.

G. de Chalmot stellte auf dieselbe Weise wie Kupfersilicid[1]) ein härteres, Glas ritzendes, graues Silbersilicid her. H. Moissan[2]) konnte die Verbindung Ag_4Si nicht nach derselben Methode wie seine Eisen- und Chrom-Silicide erhalten.[3])

---

[1]) Siehe S. 7. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1896) 9, 289. — [3]) Siehe später.

3. Gold.

Bei 6 Minuten langer Einwirkung eines Stromes von 360 A. und 70 V. auf Gold erhielt H. Moissan[1]) reichliche grünlichgelbe Dämpfe. Eine mit dem gebogenen Theile in den elektrischen Ofen eingeführte U-förmige, im Innern durch einen Wasserstrom gekühlte Metallröhre war mit einem dunklen, purpurn schillernden Pulver bedeckt, das unter dem Mikroskope Tröpfchen von geschmolzenem Golde unterscheiden liess.

a) Goldhydrür.

Die schwarze Färbung, die der negative Golddraht beim Durchleiten eines Stromes durch angesäuertes Wasser annimmt, führten Brugnatelli[2]) und Rundspaden auf die Bildung eines Goldhydrürs zurück. Bei der Elektrolyse von Natronlauge wurden beide Golddraht-Elektroden schwarz.

b) Goldoxyde.

Dass sich Gold als Anode bei der Wasserelektrolyse zu Hydroxyd löst, beobachtete schon Grotthus[3]). Nach

---

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) J. de. Phys. (1806) 62, 309; Gilb. Ann. 23, 194. — [3]) Ann. Chim. (1806) 58, 60.

G. Planté erhält man einen röthlichen Absatz von Goldoxyd. W. Hampe[1]) beobachtete bei der Verwendung von gewalztem Feingold als Anode bei der Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure, die rein oder salpetersäurehaltig war, den Absatz eines braunen Pulvers, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen heftig explodirte und ein wasserhaltiges Oxyd war. Schwammiges Gold löst sich nach Schiel[2]) in verdünnter Schwefelsäure, durch die ein Strom geht, schnell auf, und die Flüssigkeit lässt dann ein schwarzblaues Pulver fallen. Goldanoden, die in schwach mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser stehen, nehmen,[3]) wenn zwischen ihnen und einer gegenüberstehenden feinen Platinspitze der Strom von 4—8 Elementen übergeht, eine röthliche Färbung an, woraus sich beim Trocknen eine Anzahl concentrischer Ringe entwickelt, die im Sonnenlichte schnell, im diffusen Lichte langsamer blauviolett werden. In alkalischen und ammoniakalischen Flüssigkeiten erscheinen die Ringe weniger ausgebildet. In Ammoniak erhielten Berzelius und Hisinger einen braunen Niederschlag von Knallgold $Au\,O_3\ (NH_3)_2\ H_2\,O$. Einen dunkelblauen Niederschlag beobachtete Berthelot[4]) bei der Elektrolyse von sehr verdünnter Salpetersäure. In Phosphorsäure, Kalilauge und Ueberschwefelsäure, selbst bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, löst sich Gold nicht. In geschmolzenem Alkalinitrat bildet sich nach Hittorf[5]) an der Goldkathode eine grünliche Flüssigkeit, die allmählich violettes Oxyd fallen lässt.

[1]) Chem.-Ztg. (1890) 14, 1778. — [2]) Pogg. Ann. (1876) 159, 493. — [3]) W. II, 558. — [4]) Compt. rend. (1878) 86, 277; (1879) 89, 683. — [5]) Pogg. Ann. (1847) 72, 481.

4. Beryllium.

Aus concentrirter Chloridlösung erhielt Becquerel[1]) einen stahlgrauen Niederschlag von metallischem Beryllium. W. Borchers[2]) stellt aus dem Beryll eine Chloridlösung her,[3]) verdampft sie unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden, ausgenommen Magnesium- und Calciumchlorid, zur Trockne, unter Beifügung von etwas Salmiak, um Oxydbildung zu verhüten. Dann elektrolysirt er auf dieselbe Art und in denselben Apparaten wie beim Magnesium. Die Schmelzgefässe müssen aus gutem Schmiedeeisen sein, und der Schmelzpunkt des Metalls darf während der Elektrolyse nur eben erreicht werden, da sonst Eisenlegirungen entstehen. Warren[4]) elektrolysirt das Bromid mit 8 A. und 12 V. Bei der Elektrolyse des Berylliumammoniumoxalats in kalter Lösung wird das Beryllium von A. Classen[5]) durch das entstehende Ammoniumhydrocarbonat in Lösung gehalten. Dieses Verhalten kann zur Trennung von anderen Metallen dienen.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (1832) 48, 344. — [2]) Zeitschr. Élektroch. (1895) 2, 40. — [3]) B. 38. — [4]) Chem. N. (1895) 72, 311. — [5]) Quant. Anal. durch Elektrolyse (1897) 4. Aufl. S. 164.

Berylliumcarbid.

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von reinem Berylliumoxyd mit Zuckerkohle durch 950 A. und 40 V. in einem Kohlenrohre im elektrischen Ofen entsteht nach P. Lebeau[1]) eine geschmolzene röthliche Masse von krystallinischem Bruch, die aus mikroskopischen hexagonalen braungelb durchscheinenden Kryställchen des Carbids Be_4C_3 besteht, das härter ist als Quarz und bei 15° das specifische Gewicht 1·9 hat. Bei Anwendung schwächerer Ströme erhält man stickstoffhaltige Producte. Wie Aluminiumcarbid wird das Berylliumcarbid von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Anwesenheit von Säuren, langsam in Hydroxyd und Methan zersetzt. Die Zersetzung erfolgt schnell und vollständig beim Kochen mit concentrirter Alkalicarbonatlösung. Eine kohlenstoffreichere Verbindung scheint es nicht zu geben, da bei der Bereitung im Ueberschuss zugesetzter Kohlenstoff wieder als Graphit ausgeschieden wurde.

---

[1]) Compt. rend. (1895) 121, 496; L'Ind. él. (1895) 458.

5. Magnesium.

Aus Magnesiumchloridlösung stellte Bunsen[1]) das Metall dar. Die concentrirte Chloridlösung, in die als Kathode ein schmaler Platinstreifen taucht, wird in einen porösen Thoncylinder gefüllt. Dieser steht in einem mit Salzsäure gefüllten, als Anode geschalteten Kohlentiegel, der sich in einem durch ein Wasserbad geheizten Porzellantiegel befindet. Aehnlich verfuhr Becquerel[2]), der bei Verwendung von Natriumchlorid als zweiten Elektrolyten und Benutzung eines Platin-Zinkpaares das Metall in Krystallen gewann. A. Bertrand[3]) nahm Magnesiumammoniumchlorid-Lösungen. Rietz und Herold[4]) versetzen nach einem auch für Aluminium anwendbaren Verfahren die Salzlösung mit einer organischen Säure oder benutzen diese selbst zur Lösung des Hydroxyds oder Carbonats. Diese Lauge wird mit Stärkemehl oder Gummi bis zu deren Verzuckerung gekocht und dann mit Erdalkalien neutralisirt. Legirungen mit Gold, Silber und Kupfer können erhalten werden, wenn man deren Cyanürlösung mit der alkalifreien zuckerhaltigen Magnesiumlösung mischt und mit Anoden aus dem Legirungsmetall elektrolysirt.

---

1) Pogg. Ann. (1854) 91, 619. — 2) Ann. Chim. Phys. (1832) 48, 344. — 3) Compt. rend. (1876) 83, 854. — 4) D. P. 58136 vom 18. 9. 1890.

Technisch wird das Magnesium nur aus den Haloidschmelzen hergestellt. So gewann es zuerst Bunsen[1]). In einem Porzellantiegel, der durch eine fast bis auf den Boden gehende Porzellanwand in zwei Abtheilungen geschieden war, und dessen zweimal durchlochter Deckel die beiden Elektroden aus Bunsen'scher Kohle aufnahm, wurde geschmolzenes Magnesiumchlorid durch einen Strom von 10 Bunsen-Elementen zersetzt. Damit das Metall nicht an die Oberfläche der Schmelze steigen und dort verbrennen kann, ist die eine Seite der Kathode concav gestaltet und mit sägeförmigen Einschnitten versehen. Wichtig und vielfach verwerthet ist der Vorschlag Matthiessen's[2]), das Magnesiumchlorid, das schwierig wasserfrei zu erhalten ist, durch das Ammoniumchloriddoppelsalz zu ersetzen. G. Gore und Woehler elektrolysirten Magnesiumnatriumchlorid, Sonstadt[3]) nahm das Kaliumchloriddoppelsalz. Einen geeigneten Elektrolyten erhält man durch Glühen und Schmelzen von Carnallit.[4]) Dieser muss frei von Kieserit sein, da sonst nach Reinhardt[5]) Explosionen eintreten können. E. F. von Gorup-Besanez[6]) will für Vorlesungs-Versuche Magnesiumkaliumchlorid in einem Thonpfeifenkopfe schmelzen und zwischen einer durch das Rohr eingeführten Stricknadel und einer in den Kopf tauchenden Koksspitze elektrolysiren. Das meiste Magnesium verbrennt. F. Fischer[7]) elektrolysirt in einem Graphit- oder Magnesiagefässe unter Einleitung reducirender Gase, um die Wiedervereinigung des Metalls mit dem Chlor zu

---

[1]) Ann. (1852) 82, 137. — [2]) J. Chem. Soc. (1856) 8, 107. — [3]) Ann. Chim. Phys. (1868) [3] 67, 347. — [4]) Dingl. (1863) 170, 115. — [5]) Dingl. (1865) 176, 141. — [6]) Lehrb. d. anorg. Chem. 4. Aufl. (1871) 517. — [7]) Dingl. (1882) 246, 28.

verhindern. Für continuirlichen Betrieb fliesst die Salzschmelze langsam durch Porzellanrohre, die hintereinander in einem Ofen liegen, und strömt zwischen den halbrunden Kohlenelektroden dem Gase entgegen. Praktischer ist folgender Apparat,[1] der für Laboratoriumszwecke recht geeignet erscheint. Ein Porzellantiegel wird durch zwei concentrische, innen mit Asbestpappe ausgekleidete Eisenblechringe geheizt. In ihm ist ein Thonrohr eingeführt, in dem die Kohlenanode und ein ⊢-Rohr zur Ableitung des Chlors befestigt sind. Die Eisendraht-Kathode umgiebt das untere Ende der Kohle ringförmig. Statt ihrer kann auch eine Kohlenplatte verwendet werden. In den Raum zwischen Thonrohr und Tiegel leitet man sehr langsam ein trockenes reducirendes oder indifferentes Gas. Elektrolysirt wurde mit einem Strom von 50 A. und 9—10 V.

Der Carnallit muss nach F. Oettel[2]) frei von Magnesiumsulfat sein,[3]) da dieses durch Einwirkung des Metalls zu Magnesia reducirt wird, die die Kügelchen überzieht. Ferner müssen feuchte Feuergase von der Schmelze ferngehalten werden, da sie sonst trübe wird und dichte Nebel von Salzsäure ausstösst, während an der Kathode Flämmchen von Wasserstoff aufblitzen, und wenig oder kein Metall erhalten wird. Bei niederer Schmelztemperatur scheint sich ein Hydroxychlorid, *Mg OH Cl*, zu bilden, auf das metallisches Magnesium unter Wasserstoffentwicklung einwirkt. In Rothgluth entweicht das Wasser vollständig, es scheidet sich aber aus dem Hydroxychlorid an der Kathode Magnesia ab. Die

[1]) Jahresber. chem. Techn. (1884) 1317. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 394. — [3]) Vgl. a. S. 18.

bei Fernhaltung von Wasserdampf entstehenden geringen Mengen von Magnesia können durch Flussspath in die Schlacke übergeführt werden. Ein guter Laboratoriumsapparat ist folgender. Ein Porzellantiegel wird durch eine Scheidewand aus dünner Asbestpappe getheilt, die mit Ausnahme des oberen Theiles im Niveau der Schmelze durchlöchert ist. Auf den Tiegel wird ein 6 cm hoher Cylinder aus Asbestpappe aufgesetzt. Als Kathode dient ein 15—20 mm breiter Streifen Schwarzblech, als Anode Dochtkohle. Man arbeitet mit 3—4 Akkumulatoren bei schwacher Rothgluth. Sollten die Magnesiumkugeln Neigung zum Ablösen von der Kathode haben, so giebt man eine Messerspitze Flussspath in die Kathodenkammer. Nach Beendigung des Versuches zieht man Anode und Scheidewand heraus und rührt mit der Kohle etwas Flussspath zur Vereinigung der Metallmasse ein. Stromausbeute 90—95%.

A. Feldmann[1]) setzt zur Gewinnung von Erd- oder Erdalkalimetallen der Haloid- oder Alkalidoppelhaloidschmelze ein Oxyd zu, dessen Radikal elektropositiver als das Metall ist, das gewonnen werden soll. Diese Bedingung erfüllt für eine Magnesiumkaliumchlorid-Schmelze Calciumoxyd. Berthaut[2]) nimmt, in Nachahmung eines Vorschlages von Deville[3]) zur Aluminiumgewinnung, als Anode ein comprimirtes Gemisch von Kohle mit Magnesia. Dieses verunreinigt nach Le Chatelier[4]) das Bad, müsste also in eine poröse Zelle eingesetzt werden. R. Graetzel[5]) setzt

[1]) D. P. 50370 vom 29. 6. 1888; F. P. 191610; R. P. vom 20. 7. 1888; vgl. a. Matthiessen, E. P. 11601/1890. — [2]) E. P. 4087/1879. — [3]) Ann. Chim. Phys. (1854) 43, 27; Aluminium (1859) 95. — [4]) E. P. 1214/1861. — [5]) D. P. 26962 vom 9. 10. 1883.

solche Kohle-Magnesiaplatten neben die Kohlenanode, aber unabhängig von ihr in das Bad ein, um die Spannung zu vermindern und die sich erschöpfende Schmelze wieder anzureichern. Die Kohlenanode wird in einen Cylinder aus feuerfestem, nichtleitendem Materiale eingeschlossen, der eine Chlorableitung besitzt. Die Kathode bildet ein metallenes Schmelzgefäss mit Ein- und Auslass für reducirendes Gas. Der Apparat combinirt nur schon früher bekannte Vorschläge.[1])

F. Hornung und F. W. Kasemeyer[2]) wenden zum bequemen Nachfüllen des Chlorides eine hohle Kathode an. G. Nahnsen und J. Pfleger[3]) kühlen die wässerige Lösung, die stark und gleichmässig concentrirt erhalten werden muss, ab (z. B. auf + 4°) und halten die niedrige Temperatur während der Elektrolyse aufrecht.

W. Borchers[4]) schlägt folgenden, auch zur Gewinnung von Lithium und Beryllium sehr geeigneten Apparat vor. In den als Kathode dienenden eisernen Tiegel *K* (Fig. 42) ist als Anode ein von dem Porzellanrohre *C* umhüllter Kohlenstab *A* eingehängt. Letzterer wird, in die mit dem Leitungsdrahte *P* verschrobene Klammer *V* eingeklemmt, durch den ringförmigen Porzellandeckel *L* gehalten. Das Porzellanrohr wieder wird durch einen Wulst von dem ebenfalls ringförmigen Porzellandeckel *d* getragen, während der Tiegel durch den Flantsch *F* auf dem aus einer oder zwei Chamotteplatten gebildeten Deckel *D* einer Perrotfeuerung ruht. Deren Heizkammer besteht aus einem weiteren, in den

---

1) Vgl. B. 24, D. 38. — 2) D. P. 46334 vom 29. 1. 1888; vgl. a. Abth. I, 171. — 3) D. P. 46758 vom 2. 8. 1888. — 4) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 361 u. 420.

an einem Stative *S* verstellbar befestigten Eisenblechmantel *M* eingesetzten Chamotterohre *O* und dem Einsatze *W* aus feuerfester Thonmasse. Beide ruhen auf der mit einer centralen Oeffnung versehenen Chamotteplatte *B*. Der Einsatz *W* soll die Heizgase eines be-

Fig. 42.

liebigen kräftigen Gasbrenners zunächst um die Tiegelwandungen nach oben führen. von wo aus sie dann in dem Zwischenraume zwischen *W* und *O* abwärts fallen, um schliesslich durch den Fuchs *Z* zu entweichen. Ein nach oben gebogener Fortsatz des Flantsches *F* ist durch Verschraubung mit der Leitung *N* verbunden. Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel

eine Zeit lang anwärmt, schmilzt man am besten in einem zweiten Tiegel den Carnallit ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen vorher gut gereinigten Tiegels *K* und ein zu starkes Verbrennen der Anode zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich herausgenommen werden muss, sobald die Schmelze fertig zum Eingiessen ist. Während der Elektrolyse setzt sich das Magnesium bei mässiger Rothgluth (700—800°) in fortwährend wachsenden Kugeln an die Gefässwandungen, während das Chlor, in *C* emporsteigend, durch Rohr *R* entweicht. Arbeitet man mit $D_{K, qm}$ = mindestens 1000 A., so wird die Stromdichte an der Anode etwa das Zehnfache betragen, wenn man die Dimensionen des Kohlenstabes für die Stromzuleitung gerade ausreichend wählt. Trotzdem werden nur etwa 8 V. Spannung gebraucht, die sich, wo es sich um sparsamen Betrieb handelt, natürlich durch Vergrösserung der Anoden noch etwas reduciren lässt. Nach hinreichend lange fortgesetzter Elektrolyse wird man durch die klare Schmelze hindurch beobachten können, wann sich eine dem Versuchszwecke entsprechende Menge Metall im Tiegel angesammelt hat. Man unterbricht dann die Stromzuleitung, löst die Verschraubungen an den Elektroden und hebt zunächst den Deckel *d* mit allem, was darauf ruht, aus dem Schmelzgefässe. Indem man dann das Feuer bei bedecktem Tiegel etwas verstärkt, stösst man die an den Wandungen haftenden Metallmassen mit einem dem Tiegelinnern entsprechend geformten Meissel ab und giesst dann Schmelze und Metall in einen flachen kalten und trockenen Eisenblechkasten, während etwa hängenbleibendes

Metall schnell aus den Tiegel gekratzt wird. Die erkaltete und erstarrte Schmelze wird zerklopft; die Metallkugeln liest man aus. Grössere reinere Kugeln lassen sich direct in Graphittiegeln ohne Flussmittel zusammenschmelzen. Für den Grossbetrieb sind nur geringe Abänderungen nöthig.[1])

O. Knöfler und H. Ledderboge[2]) formen eine Mischung von Magnesia und Kohle zu Stäben und schalten diese nach Art der Kohlen in Bogenlichtlampen in einen elektrischen Stromkreis ein. Die Einwirkung der sich bildenden Kohlenoxyde auf das reducirte Metall wird durch einen Strom indifferenten Gases oder durch Erzeugung eines luftleeren Raumes verhindert. Das Verfahren, das auch zur Gewinnung von Aluminium dienen soll, hat kaum praktische Bedeutung.

Jaenningen[3]) erzeugt durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf in Alkali- oder Erdalkalicarbonat eingeschmolzenes Magnesiumoxyd oder -hydroxyd erst die Doppelsulfide und zerlegt diese dann nach der Lösung unter Luftabschluss durch einen Strom von niedriger Spannung.

Weitere Verfahren zur Magnesiagewinnung rühren unter Anderem her von Montgelas[4]), Bernard[5]), Seidler[6]), Myrtil und Bernard[7]), Sprenger[8]) (im Vacuum).

In der analytischen Praxis empfehlen K. Seubert und A. Schmidt[9]) das Elektrolyt-Magnesium wegen

---

[1]) B. 28. — [2]) D. P. 49329 vom 6. 2. 1889. — [3]) D. P. 80944 vom 5. 1. 1894. — [4]) E. P. 14760/1886; vgl. a. Lum. él. (1888) 29, 98. — [5]) F. P. 179680. — [6]) Oe. Pr. vom 3. 3. 1887. — [7]) F. P. 179718. — [8]) D. P. 39554 vom 7. 7. 1886. — [9]) Ann. (1892) 267, 218.

seiner grossen Reinheit und seiner gegen reines Zink viel schnelleren Wirkung zur Reduction von Eisenoxydsalzen für titrimetrische Bestimmungen und zum Gebrauch im Marsh'schen Apparate.

Magnesiumamalgam erhielten Berzelius und Pontin[1]) in Schälchen, die aus angefeuchteter Magnesia hergestellt und mit Quecksilber gefüllt waren. Auch Davy[2]) stellte es her.

a) Magnesiumhalogenide.

Bei der Elektrolyse von Magnesiumchloridlösung, die nicht circulirt, scheidet sich an der Kathode eine weisse Substanz aus, nach C. F. Cross und E. J. Bevan[3]) eine Chlorsauerstoffverbindung des Magnesiums, in der das Verhältniss von Chlor zum Gesammtoxydationsvermögen annähernd 1:2 ist, wahrscheinlich also ein Magnesiumhypochlorit mit 30—35% oxydirendem Gesammtchlor, das sich vom normalen Hypochlorit durch seine Unlöslichkeit und Beständigkeit unterscheidet. Aehnliche Verbindungen entstehen bei der Elektrolyse von Magnesiumbromid und -jodid. In letzterem Falle ist obiges Verhältniss annähernd 6:5; die Verbindung zersetzt Ammoniak unter Stickstoffentwicklung.

Fitzgerald und Falconer[4]) u. A. zersetzen zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten Lösungen von Magnesiumchlorid, Calciumchlorid oder Chloriden der Erden durch den Strom.

---

[1]) Gilb. Ann. (1810) 36, 247. — [2]) Phil. Trans. 1809, 39; Gilb. Ann. 32, 378 u. 33, 245. — [3]) Chem. N. (1888) 58, 210; Chem.-Ztg. (1888) 12, 1525. — [4]) Vgl. Abth. I, S. 54.

b) Magnesiumoxyde.

Bei der Elektrolyse von Magnesiumsulfat- (auch Kaliumsulfat-) Lösung überzieht sich eine Anode aus Magnesiumdraht nach W. Beetz[1]) mit einem schwachen Ueberzuge, wahrscheinlich von Suboxyd, das sich schnell zu Magnesia oxydirt. Mehr Suboxyd entsteht, wenn Kochsalzlösung als Elektrolyt verwendet wird. Der mit Suboxyd überzogene Draht verhält sich gegen einen frischen stark elektronegativ. In Ammoniumchloridlösung wird die Magnesiumanode schnell verzehrt, weil sich die durch Oxydation des Suboxyds gebildete Magnesia gleich löst. Wenn man eine concentrirte Magnesiumsulfatlösung mit Wasser überschichtet und einen Strom hindurchschickt, bildet sich nach Faraday an der Trennungsfläche eine Schicht Magnesia. Auch Bunsen[2]) hat in nicht sehr concentrirter Chloridlösung bei nicht zu starker Stromdichte einen Niederschlag von Oxyd statt von Metall beobachtet.

Im elektrischen Ofen krystallisirt Magnesia nach H. Moissan[3]) schwieriger als Kalk in manchmal mehrere Millimeter grossen glänzenden Krystallen. Ein Bogen von 120 A. und 50 V. giebt gute Resultate. Durch 360 A. und 70 V. verschmilzt die Magnesia zu einer milchigen durchscheinenden Masse. Die Magnesia polymerisirt sich dabei (Dichte 3·577—3·654). Sobald die Magnesia geschmolzen ist, entweichen Dämpfe. 360 A. und 80 V. genügen zur Verflüchtigung.[4]) Mit 1000 A.

---

[1]) Pogg. Ann. (1866) 127, 45; vgl. Elsässer, Ber. (1878) 11, 587. — [2]) Vgl. S. 17. — [3]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [4]) Compt. rend. (1893) 116, 1429.

und 80 V. geht die Destillation sehr schön und rasch von statten.

c) Magnesiumpersulfat.

Die saure Lösung von Magnesiumsulfat wird nach H. Marshall[1]) bei der Elektrolyse wenig oxydirt, sodass ein Persulfat jedenfalls nicht entsteht.

d) Magnesiumphosphate.

Magnesiumammoniumphosphat erhielt Becquerel krystallisirt, wenn er durch eine Lösung von Ammoniumphosphat und eine von Magnesiumchlorid, die sich in je einem Schenkel eines U-Rohres befanden, mittelst Platinelektroden den Strom weniger Elemente schickte.[2])

Erhitzte H. Moissan[3]) Magnesiumpyrophosphat fünf Minuten lang im elektrischen Ofen durch einen Bogen von 300 A. und 65 V., so entwickelten sich mächtige Dämpfe, die auf einem gekühlten Rohre Phosphor und Magnesia absetzten. Im Tiegel blieb eine geschmolzene graue poröse Masse zurück, die weniger Phosphorsäure und mehr Magnesia enthielt als das Ausgangsmaterial.

e) Magnesiumcarbid.

Ein Verfahren zur Herstellung von Magnesiumcalciumcarbid, das nichts Neues bietet, giebt White-

[1]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 771. — [2]) Vgl. S. 3. — [3]) M.-Z. 37.

head[1]) an. Ob dieses Doppelcarbid überhaupt entsteht, ist, nach einer Beobachtung H. Moissan's[2]) zu schliesen, zweifelhaft.

f) Magnesiumsilicat.

Bei 6 Minuten langem Erhitzen von Asbest mit 300 A. und 75 V. im Kohlentiegel erhielt H. Moissan[3]) am Kühlrohr ein graues Pulver, das Kieselsäure im Ueberschuss (darunter Glas ritzende Kügelchen), Magnesia und kleine Mengen Silicium und Kohle enthielt.

---

[1]) A. P. 555796 vom 3. 3. 1896. — [2]) M.-Z. 273. — [3]) M.-Z. 88.

6. Calcium.

Aus concentrirter Chloridlösung stellte Bunsen das Calcium nach derselben Methode wie das Magnesium [1]) dar. Für die Gewinnung aus dem geschmolzenen Chlorid lassen sich dieselben Arbeitsweisen nutzbar machen, wie sie Bunsen [2]) für das Magnesium und Hiller [3]) für das Lithium vorgeschlagen hat. Noch älter ist der erste Vorschlag zur fabriksmässigen Darstellung von Ch. Watt [4]). Das bei der Elektrolyse von geschmolzenem Calciumfluorid an der Kathode abgeschiedene Calcium oxydirt sich nach Frémy [5]) gleich. Matthiessen [6]) fand, dass es schwierig sei, die ausgeschiedenen Metallkügelchen zu vereinigen, die sehr leicht an die Oberfläche steigen und dort verbrennen. Letzteres kann dadurch verhindert werden, dass man als Kathode einen Platindraht nimmt und so die specifisch schwerere Platinlegirung erzeugt, oder dass man ein leichtflüssiges Doppelchlorid und um die Kathode eine erstarrte Kruste an der Oberfläche der Schmelze erzeugt, oder dass man durch einen zugespitzten Eisen-

---

1) Siehe S. 17. — 2) Siehe S. 18. — 3) Siehe Abth. I, S. 164. — 4) Vgl. Abth. I, S. 169. — 5) Compt. rend. (1855) 40, 965. — 6) Ann. (1855) 93, 277; vgl. a. J. Chem. Soc. (1856) 8, 28; Quart. J. (1871) 8, 294; Chem. Centralbl. (1856) 622.

draht die Abscheidung unmittelbar unter der Oberfläche der Schmelze vornimmt, wobei das Metall durch die dünne Schicht geschmolzenen Chlorids so weit geschützt wird, dass es sich zu Senfkorngrösse ansammeln kann. Ziemlich leicht erhält man das Calcium, wenn man durch ein geschmolzenes Gemisch von 2 Mol. Calciumchlorid mit 1 Mol. Strontium- und Ammoniumchlorid [1]) den Strom von einer möglichst grossen Kohlenanode zu einem 2 Linien langen eisernen Claviersaitendraht (Nr. 6) gehen lässt. Man kann auch die Oberfläche der Schmelze nur 1 bis 2 Min. lang mit der Drahtspitze berühren, bis eine Glüherscheinung um sie eintritt, oder die Spitze in Zwischenräumen eintauchen und wieder bis zum Erscheinen eines kleinen Flammenbogens an die Oberfläche emporziehen. Nöthig zur erfolgreichen Gewinnung der Erdalkalimetalle sind jedenfalls: hohe Kathodenstromdichte (D_{qm} = 500.000—1,000.000 A.) und an der Kathode hohe, in der Schmelze niedrige Temperatur. Nach Matthiessen's Methode erhielt Frey [2]) 2·5—4 g schwere Kugeln. W. Borchers [3]) schlägt folgenden Apparat vor, mit dem man statt der bisherigen Ausbeuten von 5% der Theorie 20% erreichen soll. In einen schmiedeeisernen Tiegel mit schrägem Boden wird von der Seite geneigt, im spitzen Winkel zum Boden ein U-förmig gebogenes Eisenblech eingeführt. Die starke Kohlenanode befindet sich über diesem Einsatze, unter ihm sind als Kathoden Stifte in die Gefässwand geschraubt, die so gross sind, dass auf 1 qmm frei bleibender Oberfläche 1 A. Strom

---

[1]) Ein Gemisch aus 1 Mol. Calciumchlorid und 1 Mol. Kaliumchlorid oder 2 Mol. Natriumchlorid, mit Ammoniumchlorid zusammengeschmolzen, giebt nur die Alkalimetalle. — [2]) Ann. (1876) 183. 367. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. (1893) 488.

kommt. An den Gefässwandungen wird durch Kühlung eine Kruste von erstarrter Schmelze gebildet. Das Metall tropft zu Boden oder steigt in den Winkel zwischen Tiegelwand und Einsatz. Beim Herabtropfen wird ein Theil des Metalles von den Haloidsalzen unter Bildung von Oxydulsalzen gelöst, ein grosser Theil wird auch durch die in Folge der hohen Stromdichte herrschenden starken Strömungen in den Anodenraum geführt und verbrennt dort.

Der von R. Grätzel vorgeschlagene Apparat ist schon früher beschrieben, ebenso der Oxydzusatz, den A. Feldmann dem Bade geben will, bereits erwähnt worden.[1] Auch über den Vorschlag von J. B. Hasenclever & Söhne, Reibungs- oder Inductionselektricität für die Metallgewinnung nutzbar zu machen, wurde schon an anderer Stelle[2] berichtet.

H. Moissan[3] erhält Calcium durch Reduction des Oxyds mit Kohle im Kohlentiegel des elektrischen Ofens in einer Wasserstoffatmosphäre. Nach W. Borchers[4] lässt sich aus dem Dampfe das Metall auch bei Gegenwart von Wasserstoff nicht abscheiden, da beim Abkühlen die Rückzersetzung $Ca + CO = Ca\,O + C$ eintritt.

Breiiges **Calciumamalgam** haben aus der Chloridlösung Hare[5] und nach ihm Bunsen[6] dargestellt. Ein flüssiges erhält Férée[7] mit $D_{K,\,qcm} =$ 2·5 A. und Diaphragma. Unter 12 mm Druck destillirt,

---

[1]) Vgl. S. 20. — [2]) Siehe Abth. I, S. 177. — [3]) Compt. rend. (1898) 116, 347. — [4]) B. 62. — [5]) Bibl. univ. 1839, 200; J. prakt. Chem. (1840) 19, 249. — [6]) Ann. (1855) 93, 277. — [7]) Soc. chim. de Paris, Sect. de Nancy vom 7. 6. 1897; Chem.-Ztg. (1897) 21, 538.

giebt es ein weisslich-graues Amalgam mit 13% Metall. Auf die schon früher[1]) erwähnten Verfahren von G. J. Atkins und E. Applegarth, sowie von E. Hermite und A. Dubosc sei verwiesen. Aus Calciumoxyd erhielten ein Calciumamalgam zum erstenmale Berzelius und Pontin, Trommsdorff und Seebeck, sowie Davy[2]).

a) Calciumoxyd.

Calciumoxyd kann nach Bunsen[3]) bei der Elektrolyse nicht ganz concentrirter Chloridlösung mit nicht zu starken Strömen entstehen. Aus Sulfat hat es Davy, aus Nitratlösung Tommasi gewonnen. Becquerel konnte das Hydroxyd in Krystallen bei der Elektrolyse von Calciumsulfat, das in Wasser aufgeschwemmt war, mit schwachen Strömen erhalten.

Calciumoxyd bedeckt sich unter der Einwirkung des Lichtbogens eines Stromes von 25 A. und 50 V. nach H. Moissan[4]) mit weissen glänzenden Krystallen. Auch aus gewöhnlichem Kalk erhält man farblose Krystalle. Mit 100 A. und 50 V. wird die Krystallisation reichlicher und geht schneller von statten. Vollständiges Schmelzen und Wiederkrystallisiren erreicht man erst mit 350 A. und 70 V. Dieselben Resultate erhält man mit Calciumcarbonat. Der geschmolzene Theil sieht milchig durchscheinend aus und hat bei 18° das spec. Gew. 3·12; er leistet der Einwirkung des Wassers und verdünnter Säuren viel länger Widerstand als gewöhnlicher ungelöschter Kalk.[5])

---

[1]) Siehe Abth. I, S. 179. — [2]) Vgl. S. 25 u. Abth. I, S. 178. — [3]) Vgl. S. 26. — [4]) Compt. rend. (1892) 115, 1034; M.-Z. 27. — [5]) Vgl. a. G. Oddo, Atti R. Acad. dei Lincei Roma (1896) [5], 5, I, 361.

Die Verflüchtigung des Kalkes erzielt H. Moissan[1]) mit 350 A. und 70 V. in 8—10 Min., mit 400 A. und 80 V. in 5 Min. Mit 1000 A. und 80 V. können in 5 Min. mehr als 100 g Calciumoxyd verflüchtigt werden.

b) Calciumcarbid.

W. Borchers[2]) hatte 1891 darauf hingewiesen, dass sämmtliche Metalloxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reducirbar seien. Dass sich Calcium mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen zu dem Carbid CaC_2 vereinigt, war durch Woehler[3]) 1862 gezeigt worden. Aus der Combination dieser beiden Thatsachen folgt ohne weiteres die Möglichkeit der Darstellung von Calciumcarbid im elektrischen Ofen aus einem Gemenge von Kalk mit genügend Kohle, wie sie H. Moissan[4]) 1892 erwähnt und später[5]) genauer beschreibt. In demselben Jahre nahm L. M. Bullier[6]) auf die Darstellung in Deutschland ein Patent, das ausser Calciumcarbid auch die anderen Erdalkalicarbide, von jedem beliebigen erdalkalimetallhaltigen Materiale ausgehend, deckt, nachdem ein Jahr vorher Th. Willson[7]) das Carbid als Nebenproduct bei der Aluminiumfabrikation erwähnt hatte.

H. Moissan (a. a. O.) erhitzt ein sehr inniges Gemenge von 120 g Marmorkalk und 70 g Zuckerkohle

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) B. 88. — [3]) Ann. 124, 220. — [4]) Compt. rend. (1892) 115, 1031. — [5]) Compt. rend. (1894) 118, 501. — [6]) D. P. 77168 vom 20. 2. 1894. — [7]) A. P. 492377 vom 12. 2. 1893; E. P. 16705/1894; vgl. a. A. P. 541138 vom 18. 6. 1895; E. P. 15360/1895; A. P. 563527 vom 7. 6. 1896.

(keinem Ueberschuss, da sonst kein flüssiges Bad erhalten wird) in dem Tiegel des elektrischen Ofens 15 Min. lang mit 350 A. und 70 V. und erhält 120—150 g Ausbeute. Statt des Oxyds Carbonat zu verwenden, ist wegen des grösseren Volumens nicht vortheilhaft. Bei Gegenwart von Sulfaten, Phosphaten und Kieselsäure sind die Resultate ein wenig verschieden. Ein Gemenge von Calciumsulfat und Kohle (1:4) gab mit 900 A. und 60 V. in 5 Min. eine Schmelze, die sich nur langsam mit Wasser unter schwacher Ausbeute an Gas zersetzte, mit verdünnter Salzsäure aber lebhaft ein Gasgemenge entwickelte, das etwa 57% Schwefelwasserstoff, vielleicht organische schwefelhaltige Verbindungen und 42·6% Acetylen enthielt. Phosphat giebt Veranlassung zur Beimischung von Phosphormetall, Arseniat zu der von Arsenmetall zum Carbid. Durch längeres Erhitzen oder einen stärkeren Bogen kann man aber allen Schwefel und Phosphor, sowie alles Arsen verflüchtigen und nur das Carbid erhalten. Beimengung von Magnesia zum Kalk macht das Erschmelzen des Carbids schwierig.

Einen sehr einfachen Laboratoriumsofen zur Carbidgewinnung beschreibt W. Borchers[1]), die Darstellung im Tiegel F. Krüger[2]).

Zur fabriksmässigen Herstellung verwendet Th. Willson (a. a. O.) einen dem Heroult'schen nachgebildeten Ofen, der die Anwendung von 4000—5000 A. starken Strömen gestattet. Der von Mauerwerk umgebene Schmelztiegel ruht auf einer mit der Stromleitung verbundenen Metallplatte. Durch den Tiegeldeckel wird ein kräftiger Metallstab so eingeführt, dass

[1] Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 163. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 30.

zwischen ihm und der Beschickung ein Lichtbogen überspringen kann. Die Willson Aluminium Comp. in Spray (N. C.) arbeitet folgendermaassen:[1] In das mit Beschickungsvorrichtungen, Gas- und Flugstaubcanälen versehene Mauerwerk wird der eiserne Schmelztiegel eingefahren. Letzterer ist im Boden mit 50 mm dicken Kohlenplatten ausgelegt und bildet so einen der Lichtbogenpole. Zum Schutze der Seitenwände genügt der unzersetzt bleibende Theil der Beschickung. Die andere Elektrode besteht aus 100 mm dicken und 915 mm langen Kohlenplatten, von denen 6 Stück zu einem Blocke von 915 mm Länge, 300 mm Breite und 200 mm Dicke durch einen Theer-Kokspulverkitt zusammengesetzt sind. Diese Blöcke werden von einer auf und ab beweglichen eisernen Klammer gehalten. Man nähert nun den oberen Pol dem Tiegelboden und füllt die Tiegel mit der an sich nicht leitenden Beschickung. Der durch einen Wechselstrom erzeugte Lichtbogen schmilzt die Masse, die sich zu Carbid umsetzt und nun den Strom leitet, sodass der von der allmählich zu hebenden oberen Elektrode ausgehende Lichtbogen zu der Schmelze überspringen kann. Nach etwa drei- bis fünfstündigem Betriebe hat sich genug Calciumcarbid angesammelt; der Strom wird nun unterbrochen; den Ofen lässt man etwa eine Stunde lang kühlen und entfernt dann das Carbid.

Die auf Rollen laufenden Oefen der Société Genevoise d'Electricité et de Produits Chimiques[2]) in Vernier bei Genf bestehen aus weiten

[1]) El. World; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 554. — [2]) L'Éclair. él. (1897) 11, 351; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 143.

cylindrischen Tiegeln von 1·50 m Durchmesser und 0·80 m Höhe aus gepresster Kohle, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen zum Abziehen des geschmolzenen Ofeninhalts sind in verschiedenen Höhen angebracht. Oben sind die Oefen mit einem cylindrischen Aufsatz aus Eisenblech versehen, der zum Einfüllen des Kohle-Kalkgemisches dient. Die Oefen sind die grössten bisher zur Calciumcarbidfabrikation benutzten. Sie beanspruchen beinahe je 500 P. S. (6000 A. und 57 V.). Ihre Strahlungsverluste sind sehr klein, sodass eine sehr gute Ausnutzung der Hitze ermöglicht wird. Jede der in die einzelnen Tiegel tauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohlenblöcken von 1·50 m Länge und 13 cm : 23 cm Dicke gebildet, deren Gesammtquerschnitt 1794 qcm und deren Gewicht bis zu 390 kg beträgt. Um sicheren Contact zwischen den Kohlenelektroden und ihren metallenen Stromzuführungen zu erzielen, werden die letzteren durch besondere Klemmen gegen die Flächen der Kohlen angepresst.

Die Oefen zur Carbidfabrikation beruhen meist[1]) auf dem Principe, die zu erhitzende Substanz zum Lichtbogenpol zu machen.

Ein für Versuchszwecke bestimmter Ofen, der die Anwendung von Strömen von 100 bis 300 A. gestattet, wird von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt[2]) hergestellt. Er besteht aus einem Tiegel aus Kohle oder aus Sintermagnesit, der im ersteren Falle direct Kathode ist, im letzteren in seinem

---

[1]) Vgl. W. Borchers, Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 289. — [2]) Jahrb. Elektroch. (1895) 2, 106; dort auch ein Ofen für 1000 A.

Boden einen Kohlenstift aufnimmt. Die positive Kohle kann durch eine Stellschraube gehoben und gesenkt werden. Das zu verarbeitende Material wird durch Fülltrichter nachgegeben, die Schmelze durch eine Abstichöffnung am Boden abgelassen. Pfleger[1]) weist darauf hin, dass nur ein Theil des dünnflüssigen Carbids abläuft, das andere aber zu einer Ofensau erstarrt. In der Praxis erzeugt man deshalb grössere Blöcke (bis zu 200 kg) auf einmal im Ofen, der also so construirt sein muss, dass diese Blöcke bequem herausgenommen werden können.

Clarke[2]) führt in einen mit Mauerwerk ausgefütterten Kasten seitlich die Kohlenelektroden ein. Anfangs berühren sie sich. Je nach dem Fortgange des Schmelzens werden sie aus einander gezogen, alles wie bei dem Cowles-Ofen zur Herstellung von Aluminiumbronze. Gearing[3]) bewegt, in Auffrischung eines älteren Vorschlages von Kiliani, den Kohlenpol concentrisch zur Tiegelwandung und erzielt so eine gleichmässige Erhitzung der Beschickung. Bei J. A. Deuther[4]) ist die obere Elektrode, die sich heben und schwingen lässt, mit einem Teller und Kasten versehen, durch deren Löcher bei schräger Stellung der Elektrode die Beschickung in den Schmelzraum fällt. Clarke[5]) will die Erschmelzung in einem ganz niedrigen Ofen beginnen und ihn erst bei den folgenden Beschickungen allmählich erhöhen. Der Ofen von Hewes[6]) besitzt einen spitz zulaufenden Herd, der durch eine Thür zugestellt

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 14, 14. — [2]) A. P. 551461 vom 17. 12. 1895. — [3]) E. P. 1607/1895. — [4]) E. P. 20601/1896; D. P. 91601 vom 22. 9. 1896. — [5]) A. P. 552890 vom 14. 1. 1896. — [6]) A. P. 572636 vom 8. 12. 1896.

werden kann. Diese dient als eine Elektrode. Die andere kann auf einer schrägen Herdplatte ihr entgegengeführt oder von ihr entfernt werden durch ein in die Zahnungen ihrer Führungsstange greifendes Zahnrad, das durch Klauen, einen oscillirenden Rahmen und einen Elektromagneten in beiden Richtungen gedreht werden kann. Zwei Oefen zur Fabrikation von Calciumcarbid, einen mit fester schräger Soole, den anderen mit herunterklappbarer, zugleich als Elektrode dienender, die von Bullier construirt sind, beschreibt Pelissier[1]. Charakteristische Neuheiten enthalten sie nicht. Auch der Ofen von Vincent[2]) enthält einen Herd, der durch eine hydraulische Vorrichtung gehoben werden kann. In dem Maasse, wie die von oben zwischen den Elektroden durch eine Schnecke hindurchgedrückte Beschickung schmilzt, sinkt der Herd, sodass also Barren von beliebiger Länge hergestellt werden können. Die Elektroden werden auf Rollwagen, die durch elektromagnetische Mechanismen bewegt werden, in den Ofen eingeführt. A. Tenner[3]) will einen chargenweisen Betrieb ohne Abkühlung des Ofens dadurch erreichen, dass er den aus einer Eisen- und einer leitenden Kohlenplatte bestehenden, zugleich als eine Elektrode dienenden Herd auf einem fahrbaren Gestelle anbringt, durch das er in den Ofenschacht eingefahren oder aus ihm herausgezogen werden kann. Das Mitfortreissen von Beschickungstheilen zum Abzuge und die übermässige nutzlose Verbrennung eines Theils des Elektrodenmaterials und des Beschickungsgutes ist in dem Ofen

---

1) L'Éclair. él. (1896) 8, 504. — 2) A. P. 567699 vom 15. 9. 1895. — 3) D. P. 88364 vom 7. 11. 1895.

vermieden. Thwaite und Allen[1]) wollen in einer Reihe recht brauchbarer Constructionen den Lichtbogen tief innerhalb des Schmelzgutes erzeugen, um Wärmeverluste durch Strahlung zu vermeiden, und den Gasen einen möglichst ungehinderten Ausweg aus dem Schmelztiegel zu verschaffen. Bei einer Ausführungsform ist der obere Kohlenpol von einem weiten Rohre aus nichtleitendem Materiale umgeben. Die Beschickung wird zwischen diesem Rohre und der Tiegelwand aufgegeben. In einer anderen Ausführungsform dient das mittlere Rohr zur Einführung der Beschickung. Statt des inneren einen Kohlenpols ist eine grössere Anzahl von Kohlenstäben ringförmig um das Centralrohr angeordnet. Auch W. Rathenau[2]) will das Aufwirbeln und Wegblasen der Beschickung und besonders das Verbrennen der oberen Kohlenelektrode verhüten. Diese liegt fast ganz in dem Kalk-Kohlegemisch eingebettet, während die Abgase zwischen dem aus Kohlenplatten gebildeten Beschickungstrichter und den schrägen Ofenwandungen entweichen. Theilweise denselben Zweck, ferner aber ein möglichst gleichmässiges Abbrennen der Elektroden wollen King und Wyatt[3]) erreichen. Die Beschickung wird durch ein innerhalb der beweglichen oberen Kohlenelektrode angebrachtes Rohr zugeführt. Statt einer Anode können auch mehrere, gesondert verstellbare angeordnet werden. Lelièvre[4]) giebt die Beschickung durch einen Schacht auf, in dem sich mehrere auswechselbare Elektroden befinden. Durch

---

[1]) E. P. 21879/1894; vgl. a. Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 240. — [2]) D. P. 86226 vom 18. 6. 1895. — [3]) A. P. 562400 u. 562404 vom 23. 6. 1896. — [4]) Rev. techn. (1897) 8, 197; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 93.

die schüttelnd-schwingende Bewegung sinkt das Rohmaterial allmählich herab und passirt den Lichtbogen. Die Beschickung kann auch durch ein Rohr in den Schacht gelangen, während gleichzeitig durch ein zweites weiteres gekrümmtes ein indifferentes Material (z. B. Kohle) eingeführt wird, sodass die Beschickung nicht in Berührung mit den Ofenwänden kommt. Das sich entwickelnde Kohlenoxyd dient zum Trocknen des Kalks und der Kohle oder wird in Heizröhren, die sich über den Elektroden befinden, verbrannt und heizt so die Beschickung vor. Der Betrieb ist ein völlig regelmässiger und continuirlicher. Auch Dickerson[1]) will die durch ein Rührwerk locker gehaltene Beschickung vor dem Eintritt in den Schmelzraum durch verbrennendes Kohlenoxyd vorwärmen Bei dem Ofen von S. Regnoli, F. Lori, R. Pignotti, M. Pandaleoni und M. Besso[2]) ist der Schmelzraum von einem Heizkanal umgeben, in dem die Reactionsgase verbrannt werden. Die Beschickung wird erst in einem durch Abgabe geheizten Behälter vorgewärmt und dann durch ein Rohr mit darin rotirender Schnecke der Reactionsstelle zugeführt. R. Pictet[3]) will das Kalk-Kohlegemisch erst durch Verbrennen der überschüssigen Kohle durch Pressluft auf 1800—2000° erhitzen, dann durch die Verbrennungshitze eines Gemenges von Wasserstoff oder Wassergas mit Sauerstoff oder Luft bei 2300 bis 2400° zum beginnenden Erweichen bringen und erst zuletzt im Lichtbogen die eigentliche Reaction vornehmen. Durch die allmählich ansteigende Erhitzung soll ein fast

[1]) A. P. 557057 vom 24. 3. 1896. — [2]) E. P. 18297/1896. — [3]) Le Carbite; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 94.

gleichmässig chemisch reines Carbid erzielt werden, während der Verbrauch an elektrischer Energie die theoretische Menge nur wenig übersteigt. Unbrauchbar scheint der Vorschlag von Haviland, Holloway, Collier und Murch[1]) zu sein, die Anheizung der Schmelztiegel und das Vorwärmen der Beschickung durch eine gewöhnliche Feuerung zu besorgen. Auf den Ofen von Maxim[2]), der auch zur Gewinnung von Cyaniden, Nitriden etc. dienen soll, sei verwiesen. Patten erhitzt die Oefen durch Lichtbögen,[3]) die von Elektromagneten beeinflusst werden, oder durch Kohlenwiderstände.[4]) Sie stehen entweder im Kreise oder gehen in einer Schraubenlinie radial von einem Kernstabe aus. Ohne Zuhilfenahme eines besonderen Ofens erhitzen King und Wyatt[5]) das Kalk-Kohlegemisch.

Mit der Herstellung von Carbiden verbindet E. Jacobsen[6]) die Gewinnung von Schwefel, schwefliger Säure oder Schwefelkohlenstoff, Jourdain[7]) (Calciumtriphosphat und Kohle), W. Borchers[8]) (Thomasschlacke und Kohle), sowie H. Hilbert und A. Frank[9]) die von Phosphor.

Nach Angaben der Willson Aluminium Comp.[10]) kostet die Herstellung von 1000 kg Carbid 97 M., nach de Korda[11]), noch dazu ohne Verzinsung und Amortisation, aber 200 M., nach Houston, Kennelly und Kinnicut[12]) 140 M., nach J. Patten[13]),

---

[1]) E. P. 15488/1896. — [2]) E. P. 1905/1896. — [3]) A. P. 577317 vom 16. 2. 1897. — [4]) A. P. 577317 vom 16. 2. 1897 u. 577493 vom 23. 2. 1897. — [5]) A. P. 562402 vom 23. 6. 1896. — [6]) Vgl. Abth. I, 107 u. 111 und Bd. 3. — [7]) J. Pharm. Chim. (1897) 8; F. P. vom 11. 7. 1896. — [8]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 551. — [9]) Vgl. Abth. I, 130 — [10]) El. World; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 554. — [11]) Jahrb. Elektroch. (1896) 3, 255. — [12]) Progr. Age (1896) 8; Zeitschr. Elektroch. (1893) 3, 82. — [13]) Progr. Age (1896) Nr. 19.

ausschliesslich Arbeit, Zinsen, Amortisation etc.; 35 M., nach R. Pictet[1]) in seinem neuen Ofen mit allen Unkosten 66 M., während die Société Genevoise d'Electricité et de Produits Chimiques[2]) 125 M. veranschlagt.

Nach John B. C. Kershaw[3]) beträgt die Zahl der Carbidfabriken: in den Vereinigten Staaten 4, in Deutschland 3, ebensoviel in der Schweiz, in Frankreich 2, in England, Belgien und Holland je 1. In Deutschland und der Schweiz sind die bedeutendsten die Elektrochemischen Werke zu Bitterfeld und die Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen. Die Elektrochemischen Werke Rheinfelden und mehrere andere sind im Bau begriffen. In den Vereinigten Staaten befindet sich die grösste Fabrik an den Niagara Falls.[4]) Die ehemalige Aluminiumfabrik in Froges[5]) arbeitet mit alten Héroult-Oefen. Am Trolhättan-Fall und bei Meran sind grössere Anlagen im Bau. Auf den zusammenfassenden Artikel über Calciumcarbidfabrikation von J. T. Morechead und G. de Chalmot[6]) sei verwiesen. A. Frank[7]) macht auf die Bedeutung der grossen Torf- und Moorlager Ostfrieslands, in deren Nähe sich auch mächtige Kalklager befinden, für die deutsche Carbidfabrikation aufmerksam.

Calciumcarbid lässt sich nach H. Moissan[8]) ziemlich leicht spalten und zeigt deutlich krystallinischen

---

[1]) Le Carbite; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 95. — [2]) L'Éclair. él. (1897) 11, 351. — [3]) Electrician (1897) 38, 692. — [4]) El. World, N.-Y. vom 1. 2. 1896; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 554. — [5]) Jacquin, L'Éclair. él. (1896) 7, 5. — [6]) J. Am. Chem. Soc. (1896) 18, 311. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 427. — [8]) Compt. rend. (1894) 118, 501; M.-Z. 274.

Bruch. Die Krystalle sind undurchsichtig, goldglänzend, braunroth, vom spec. Gew. 2·22. Das Carbid ist unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln. Wasserstoff wirkt nicht ein. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt das Carbid in Fluor. In Chlor erglüht es bei 245°, in Brom bei 350°, in Joddampf bei 305°. In Sauerstoff verbrennt Calciumcarbid bei Dunkelrothgluth, in Schwefeldampf bei 500°. Reiner trockener Stickstoff reagirt auch bei 1200° nicht, Phosphordampf ohne Feuererscheinung bei Rothgluth, Arsendampf unter grosser Wärmeentwicklung, Silicium und Bor auch bei Weissgluth nicht. Geschmolzenes Carbid löst Kohlenstoff, den es dann wieder als Graphit ausscheidet. Mit der Mehrzahl der Metalle reagirt Calciumcarbid nicht. Mit Eisen entsteht bei hoher Temperatur eine kohlenstoffhaltige Legirung von Eisen und Calcium. Antimon liefert bei Rothgluth eine calciumhaltige Legirung. Durch Erhitzen von überschüssigem Calciumcarbid mit Metalloxyden erhielt H. N. Warren [1]) Legirungen, die durch Wasserdampf zersetzt wurden. Bei weniger Carbid entstanden die Metalle. Mit Wasser zersetzt sich Calciumcarbid lebhaft unter Wärmeentwickelung zu Acetylen und Calciumoxyd. Weit weniger heftig ist die Reaction von Wasserdampf bei Dunkelrothgluth. Säuren wirken besonders in verdünntem Zustande (auch Jodwasserstoff). Mit rauchender Schwefelsäure tritt nur eine ziemlich langsame Entwickelung ein, und das Gas scheint zum grossen Theile absorbirt zu werden. Gewöhnliche Säure bewirkt raschere Zersetzung unter Entstehung eines deutlichen Aldehydgeruches. Rauchende Salpetersäure reagirt auch in der Siedhitze

[1]) Chem. N. (1897) 75, 2.

kaum merklich. Mit trockenem Chlorwasserstoff tritt bei lebhafter Rothgluth eine deutliche Feuererscheinung ein, und es entweicht ein sehr wasserstoffreiches Gasgemisch. Geschmolzene Chromsäure beginnt bei Berührung mit Calciumcarbid zu glühen und entwickelt Kohlensäure, während wässerige Chromsäurelösung nur Acetylen liefert. Geschmolzenes Kaliumchlorat und -nitrat oxydiren unter Feuererscheinung erst bei Rothgluth. Bleisuperoxyd oxydirt unterhalb Dunkelrothgluth unter Feuererscheinung: das reducirte Blei enthält Calcium. Verreibt man Calciumcarbid bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleifluorid, so wird es glühend. Erhitzt man es mit wasserfreiem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre bei 180°, so entsteht Acetylen und Calciumäthylat.

Calciumcarbid dürfte vor allem an Bedeutung gewinnen, wenn das Acetylen Beleuchtungszwecken dauernd nutzbar gemacht wird. Die Erwartungen, das Carbid als Desoxydations- und Kohlungsmittel in der Flusseisenfabrikation verwenden zu können, haben sich nach H. Wedding[1]) nicht erfüllt. Durch Einwirkung von Stickstoff auf dunkelrothglühende Carbide bei Gegenwart von Wasserdampf oder ohne diesen unter Verwendung von Ammoniak, Stickoxyden und anderen Stickstoff abgebenden Substanzen in geschlossenen Gefässen erhalten N. Caro und A. Frank[2]) Cyanide. Auch A. v. Rad und J. Rosenfels[3]) fanden Ammoniak verwendbar. Der Process verläuft vortheilhafter, wenn das Erdalkalicarbid mit Alkalicarbonat gemischt wird. Ferrocyanide

---

[1]) Stahl und Eisen (1895) 574. — [2]) D. P. 88363 vom 31. 3. 1895; D. P. 92587 vom 1. 12. 1895. — [3]) E. P. 1022 vom 15. 1. 1896.

entstehen, wenn man diesem Gemenge noch stickstoffhaltige thierische Stoffe zufügt.[1]

c) Calciumsilicid.

Die Verbindung $Ca\,Si_2$ im elektrischen Ofen darzustellen, gelang G. de Chalmot[2] nicht. Wurden Sand, Kalk und Kohle, in dem der Formel entsprechenden Verhältnisse gemischt, erhitzt, so entstand hauptsächlich Carbid, daneben nur wenig Silicid. Bei mehr Kieselsäure und weniger Kohle wurde, namentlich bei Anwendung eines directen Stromes von niedriger Spannung (25 V. und 225 A.) ein metallisch aussehendes Calciumsilicid gewonnen, das weit mehr Silicium (62·48—91·99%) und weniger Calcium (5·60—28·41%) enthält, als der Formel $Ca\,Si_2$ entspricht, und jedenfalls ein Gemenge von Silicid und freiem Silicium ist, verunreinigt durch Eisensilicid. Auf ähnliche Weise kann man[3] auch Gemenge von Siliciden anderer Metalle mit Silicium erhalten. Das letztere ist rein zu gewinnen durch Behandlung mit Salzsäure oder besser Flusssäure.

d) Calciumsilikate.

Durch Schmelzen von Calciumoxyd und Siliciumdioxyd in wechselnden Verhältnissen hat G. Oddo[4] Calciumorthosilikat, basisches und Metasilikat (Wollastonit) erhalten.

---

[1]) Vgl. a. Bd. 3. — [2]) Am. Chem. J. (1896) 18, 319. — [3]) Ebenda S. 536. — [4]) Atti R. Acad. dei Lincei Roma (1896) [5] 5, I, 361.

7. Strontium.

Die Methoden zur Darstellung des Strontiums sind im Allgemeinen dieselben wie die beim Calcium [1]) angegebenen, und sie scheinen bessere Resultate zu liefern. Matthiessen [2]) füllt einen Tiegel und eine darin stehende Thonzelle etwas höher mit einem geschmolzenen Gemische von Strontium- und Ammoniumchlorid, umgiebt die Thonzelle mit einem Eisencylinder als Anode und lässt in die Zelle einen kurzen dünnen Eisendraht, der sammt dem stärkeren Zuleitungsdraht bis nahe zum Ende von einem irdenen Pfeifenrohre umgeben ist, als Kathode tauchen.

Wenn die Kathodenschmelze von einer dünnen erstarrten Kruste bedeckt ist, gelingt es, das Strontium in Stücken bis zu 0·5 g abzuscheiden. Schuchardt will bei dieser Darstellung die Entstehung einer Siliciumverbindung beobachtet haben. Der Hillersche Apparat [3]) ist für die Strontiumgewinnung nicht brauchbar.

---

[1]) Vgl. S. 29. — [2]) Ann. (1855) 93, 277; J. Chem. Soc. 8, 107. — [3]) Siehe Abth. I, 161.

Auch **Strontiumamalgam** kann ähnlich wie Calciumamalgam[1]) erhalten werden. Ein in Würfeln krystallisirtes Amalgam $Sr\ Hg_{14}$ stellten Guntz und Férée[2]) aus concentrirter Strontiumchloridlösung mit $D_{K,\ qcm} = 6$ A. dar. Durch einen Druck von 200 kg pro qcm verlor es noch Quecksilber.

a) Strontiumoxyd.

Die Entstehung aus Strontiumchlorid, -sulfat und -nitrat vollzieht sich so wie die der Calciumoxyde.[3]) Im elektrischen Bogen schmilzt Strontiumoxyd nach H. Moissan[4]) leichter als Calciumoxyd.

H. Taquet[5]) elektrolysirt zur Herstellung von Strontium- und Bariumhydroxyd die Chloridlösungen (concentrirte, wenn Hydroxyd-Krystalle erhalten werden sollen) unter Verwendung von Diaphragmen zwischen einem guten Elektricitätsleiter als Kathode und Eisen oder einem anderen löslichen Metall als Anode. Die Verwendung der löslichen Anode vermindert die nöthige äussere Strommenge, da das Bad selbst schon ein Element bildet. Ausserdem dient das entstehende Eisenchlorid zur Herstellung des Elektrolyten aus geröstetem Strontiumsulfat oder aus -carbonat. 1 P. St. liefert 1·5 bis 2 kg wasserfreies Bariumoxyd.[6])

---

[1]) Vgl. S. 31. — [2]) Soc. chim. de Paris, Sect. Nancy vom 17. 3. 1897; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 126. — [3]) Vgl. S. 32. — [4]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [5]) D. P. 71783 vom 24. 1. 1893. — [6]) Zeitschr. Elektroc. (1894) 14, 228.

b) Strontiumcarbid.

Strontiumcarbid wird nach H. Moissan[1]) aus 120 g Strontian und 30 g Zuckerkohle oder aus 150 g Strontiumcarbonat und 50 g Zuckerkohle, ähnlich wie Calciumcarbid,[2]) dargestellt. Auch seine Zusammensetzung und Eigenschaften sind analog. Spec. Gew. 3·19. Unter Feuererscheinung reagirt trockenes Chlor bei 197°, Bromdampf bei 174° und Joddampf bei 182°. Selen wirkt unter lebhafter Feuererscheinung ein.

---

[1]) Compt. rend. (1894) 118, 683; M.-Z. 279. — [2]) Vgl. S. 33.

8. Barium.

Die Gewinnungsweisen des Bariums und seines Amalgams entsprechen denen des Calciums und Strontiums.[1]) Nach der beim letzteren angegebenen Methode von Matthiessen kann das Barium nur als fein vertheiltes Pulver erhalten werden.

Die aus concentrirten Chloridlösungen durch Elektrolyse gewonnenen **Amalgame** gehen nach Maquenne[2]) bei Rothgluth in **Nitride** $Ba_3 N_2$ über. Bariumnitrid besonders absorbirt bei Rothgluth energisch Kohlenoxyd unter Bildung von Bariumcyanid und Baryt.

a) Bariumoxyd.

Bariumoxyd und -hydroxyd können wie die entsprechenden Strontiumverbindungen[3]) erhalten werden. Auch Bariumcarbonat zersetzt sich nach H. Moissan[4]) im elektrischen Ofen wie Calciumcarbonat unter Bildung von Aetzbaryt. Bariumoxyd kann schon[5]) durch einen Bogen von 25 A. und 50 V. vollständig verflüssigt werden und liefert dann beim Erkalten eine Masse von durcheinander schiessenden Krystallen, die schönen

[1]) Vgl. S. 29 u. 46. — [2]) Compt. rend. (1892) 114, 25, 220. — [3]) Vgl. S. 47. — [4]) M.-Z. 191. — [5]) M.-Z. 30.

krystallinischen Bruch zeigen. Unter Einwirkung eines stärkeren Bogens verflüchtigt es sich leicht.

b) Bariumpersulfat.

Berthelot[1]) neutralisirt die durch Elektrolyse erhaltene, mit Schwefelsäure gemischte Lösung von Ueberschwefelsäure vorsichtig mit Barytwasser, am besten bei 0° und trennt die Lösung des Bariumpersulfats von dem unlöslichen Sulfat durch Filtration. Das Bariumpersulfat kann auch[2]) durch Zersetzung des in dem zweifachen Gewichte Wasser gelösten Ammoniumsalzes durch überschüssiges Bariumhydroxyd gewonnen werden. Es bildet nach H. Marshall[3]) klare kleine Prismen $Ba S_2 O_8 + 4 H_2 O$, von denen 52·2 Th. in 100 Th. Wasser von 0° löslich sind. Das Bariumpersulfat ist leichter zersetzlich als das Kalium- und Ammoniumsalz. Schon in einigen Tagen werden die Krystalle milchig unter Bildung von Sulfat. Eine verdünnte Lösung bleibt beim Erhitzen bis nahe zum Siedepunkte klar, scheidet dann aber schnell Sulfat aus. Die Lösung in absolutem Alkohol scheidet langsam beim Stehen, schnell beim Kochen das wasserärmere Persulfat $Ba S_2 O_8 + H_2 O$ ab.

c) Bariumcarbid.

Aus einem innigen Gemenge von 50 g wasserfreiem Baryt und 30 g Zuckerkohle oder 150 g Bariumcarbonat

[1]) Compt. rend. (1891) 112, 1481. — [2]) Compt. rend. (1892) 114, 875. — [3]) J. Chem. Soc. (1891) 347, 771.

und 25 g Zuckerkohle erhält man ähnlich wie beim Calciumcarbid [1]) durch einen Strom von 350 A. und 70 V. nach H. Moissan [2]) eine schwarze geschmolzene Masse, die an den Bruchstellen grosse blättrige Krystalle zeigt. Zusammensetzung und Eigenschaften entsprechen denen der anderen Erdalkalicarbide, von denen Bariumcarbid am leichtesten schmelzbar ist. Spec. Gew. 3·75. Feuererscheinung tritt ein mit trockenem Chlor bei 140°, mit Bromdampf bei 130° und mit Joddampf bei 122°, also umgekehrt wie beim Calciumcarbid.

[1]) Vgl. S. 33. — [2]) Compt. rend. (1894) 118, 683; M.-Z. 279.

9. Zink.

Ein **Amalgam** von der Zusammensetzung $Zn_3 Hg$ hat Joule (1860) bei der Elektrolyse von Zinksulfatlösung mit Quecksilberkathode erhalten. Zu Reductionszwecken besonders geeignet wird es, wenn es noch Aluminium oder Magnesium enthält. Zur Darstellung eines solchen Amalgams schlägt H. Wolff[1]) Quecksilber und Zink aus ihren Lösungen auf Aluminium oder Magnesium nieder.

Paget[2]) will mit der Fabrikation von **Zinkchlorid** und anderen Nebenproducten die Erzeugung von Elektricität verbinden.

a) Zinkoxyd.

Flocken von Zinkoxyd erhielt Gubkin[3]) auf der Oberfläche von Zinksulfatlösung, wenn diese zugleich als Elektrode diente. Krystalle von Zinkoxyd[4]) bilden sich, wenn man nach Cornu in eine ammoniakalische Zinkoxydlösung einen von einer Messingspirale umgebenen Zinkstreifen taucht, oder auch nach Malaguti und

---

1) D. P. 92994 vom 24. 9. 1896. — 2) E. P. 17225/1888. — 3) Wied. Ann. (1887) 32, 114. — 4) T. 539.

Sarzeaud durch ein Zink-Eisen-, -Blei- oder -Kupferpaar, oder nach Becquerel durch ein Blei-Kupferpaar in Zinkoxydlösung und gesättigter Kupfernitratlösung, die durch ein Thondiaphragma getrennt sind; in dem auf S. 3 beschriebenen Apparate oder in 22grädiger Kaliwasserglaslösung oder in 40grädiger Kalilauge durch ein Zink-Kupferpaar. Aus Potaschelösung entsteht so das Hydrat $Zn(OH)_2, H_2O$ in Octaëdern.

Amorphes Zinkoxyd wird nach H. Moissan[1]) im elektrischen Ofen in wenigen Augenblicken verflüchtigt und liefert mehrere Centimeter lange durchsichtige Nadeln.

b) Zink und Schwefel.

Die Krystallisation von **Zinksulfid** gelang A. Mourlot[2]) im elektrischen Ofen. Zersetzung tritt nicht ein.

Zinkpersulfat erhielt H. Marshall[3]) durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Zinksulfat.

c) Zinknitrid.

Es sei auf Abth. I, S. 280 verwiesen.

---

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [2]) Compt. rend. (1896) 123, 54; Eng. a. Min. J. (1897) 63, 509; vgl. a. Abth. I, S. 103 u. 109. — [3]) J. Chem. Soc. (1891) 347, 771.

10. Cadmium.

Durch elektrolytische Fällung aus Cyanidlösungen bestimmte W. L. Hardin[1]) das Atomgewicht des Cadmiums zu 112·0455 oder 112·0465.

Bezüglich des **Nitrids** sei auf Abth. I, S. 280 verwiesen.

Cadmiumsulfid.

Elektrolysirt man eine Kochsalzlösung zwischen Cadmiumelektroden unter Einleiten von Schwefelwasserstoff, so entsteht Cadmiumgelb,[2]) je nach den Bedingungen der Elektrolyse von verschiedenem Tone. Bei Anwendung von Antimonelektroden erhält man Antimonzinnober.

Im elektrischen Ofen verhält sich Cadmiumsulfid nach A. Mourlot wie Zinksulfid.[3])

[1]) Chem. N. (1897) 75, 91 u. 101. — [2]) Lum. él. (1894) 52, 376; Zeitschr. Elektroch. 1, 88. — [3]) Vgl. S. 53.

11. Quecksilber.

Das Atomgewicht des Quecksilbers ermittelte W. L. Hardin[1]) durch elektrolytische Fällung aus Cyanidlösungen zu 199·981.

a) Quecksilberhalogenide.

Mercurochlorid erhält St. Ch. C. Currie[2]) durch Elektrolyse einer neutralen Metall-(Zink-)Chloridlösung mit Quecksilber als Anode.

Mercurojodid entsteht nach Beetz an der Kathode bei der Elektrolyse von geschmolzenem Mercurijodid.

b) Quecksilbersulfid.

In einem hölzernen Gefässe von 1 m Durchmesser und 2 m Tiefe bringt man[3]) an den Seitenwänden horizontal runde Platten von 15 cm Durchmesser, die 1 cm hoch mit Quecksilber bedeckt sind, als Anoden an und

[1]) Chem. N. (1897) 75, 61 u. 77. — [2]) A. P. 466720 vom 5. 1. 1892; F. P. 218458 vom 4. 4. 1892; D. P. 68834 vom 5. 1. 1892. — [3]) Lum. él. (1894) 52, 376; Zeitschr. Elektroch. 1, 88; Electrician (1890) 25, 370.

legt auf den Boden als Kathode eine galvanisch verstählte Kupferplatte. Der Elektrolyt, durch einen Rührer bewegt, besteht aus einer Lösung von je 8% Natrium- und Ammoniumnitrat, in die constant Schwefelwasserstoff geleitet wird. Statt dessen kann man auch ein Bad verwenden aus 100 l Wasser und je 8 kg Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Natriumsulfid und Schwefel. Die Krystallisation des Zinnobers erreichte Becquerel unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.

---

12. Bor.

Unterwirft man nach H. N. Warren[1]) borhaltiges Eisen als Anode gegenüber Platin als Kathode in verdünnter Schwefelsäure der Wirkung eines hochgespannten Stroms, so fällt Bor, zusammen mit Kohlenstoff, zu Boden; durch Erhitzen im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome wird es rein erhalten. Amorphes Bor scheidet sich nach Davy auch bei der Elektrolyse geschmolzener Borsäure an der Platinkathode ab. Aus geschmolzenem Borax erhält man es nach Faraday[2]) und Gerardin[3]) secundär durch die Einwirkung des Natriums. W. Hampe[4]) nimmt die Elektrolyse in einem Schmelztiegel aus Retortenkohle vor. Von Zeit zu Zeit hebt er den negativen Kohlenstift heraus, lässt erkalten und schlägt die borhaltige Schlacke ab. Nach dem Auslaugen mit Salzsäure und Wasser hinterbleibt amorphes Bor, das unter dem Mikroskope wenige Krystalle erkennen lässt und bis auf etwas beigemengte Kohle rein ist. Aus geschmolzenem Kaliumfluoborat konnte G. Gore das Bor gewinnen, das sich mit der Platinkathode legirte. Nach H. Moissan[5]) giebt die Elektrolyse der

[1]) Chem. N. (1896) 73, 87. — [2]) Exp. Res. (1834) Ser. 7, § 700. — [3]) Compt. rend. (1861) 53, 727. — [4]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 841. — [5]) Compt. rend. (1892) 114, 392.

verschiedenen Borverbindungen keine befriedigenden Resultate.

Im elektrischen Bogen wird reines amorphes Bor nach demselben Forscher (a. a. O.) roth, umgiebt sich mit einem grossen grünen Schein und wird gasförmig, ohne vorher zu schmelzen.

a) Boride.

Boride erhält man nach H. Moissan[1]) wie die Carbide und Silicide in bestimmten und krystallisirten Verbindungen. Die einzelnen werden bei den betreffenden Metallen behandelt werden.

b) Borsäure.

Borsäure wird nach H. Moissan[2]) im elektrischen Ofen schnell verflüchtigt.

c) Borcarbide.

Erhitzt man nach O. Mühlhäuser[3]) eine Mischung von Bortrioxyd mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen mit 350 A. und 50 V., so erhält man Borcarbid in metallisch glänzenden kugeligen Massen in überschüssiger Kohle eingelagert. Pulvert man, erhitzt im Sauerstoffstrome zur Rothgluth, wäscht mit Natronlauge, Wasser und Salzsäure aus, so hinterbleibt ein graphitartiges Pulver von der Zusammensetzung *BC*. Beim Erhitzen wird es schwammig und schmiedebar. Bei sehr

---

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 1031. — [2]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [3]) Dingl. (1893) 289, 164.

hoher Temperatur schmilzt es. Im Sauerstoffstrom lässt es sich schwer, leicht im Gemische mit Bleichromat verbrennen. Beim Schmelzen wird unter Entwickelung von Kohlendioxyd Natriumborat gebildet.

Nach H. Moissan[1]) entstehen bei der Temperatur des elektrischen Ofens zwei Borcarbide, von denen das eine beständig, das andere durch ein Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure angreifbar ist. Das erste Carbid von der Formel B_6C kann auf verschiedene Weise entstehen. 1. Wenn man den elektrischen Bogen zwischen zwei Kohlen überspringen lässt, die ein Gemenge von Borsäure und Aluminiumsilicat als Bindemittel enthalten, gewinnt man ein mit Siliciumcarbid verunreinigtes Borcarbid. 2. Man bringt eine kleine Menge Bor in die Mitte eines elektrischen Bogens zwischen zwei Kohlenelektroden. 3. Erhitzt man im Kohlentiegel des elektrischen Ofens ein Gemenge von 66 Th. amorphem Bor und 12 Th. Zuckerkohle mit 250—300 A. und 70 V. 6—7 Min. lang, so erhält man eine schwarze graphitähnliche Masse mit glänzendem Bruch. 4. Eine ähnliche Schmelze erhält man beim Erhitzen von Eisen mit Bor und Kohlenstoff. 5. Verworrene Krystalle entstehen, wenn die Schmelze mit Silber statt mit Eisen ausgeführt wird, sehr gut ausgebildete mit Kupfer. Man erhitzt 15 g eines innigen Gemenges von 66 Th. Bor und 12 Th. Zuckerkohle im Kohlentiegel mit 150 g grober, ganz reiner Kupferfeile 6—7 Min. lang mit 350 A. und 70 V. Die kupferfarbene, an der Oberfläche leicht geschwärzte Schmelze wird mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt. Die Entfernung der noch beige-

[1]) Compt. rend. (1894) 118, 556; M.-Z. 338.

mengten Wenigkeit Kohle erfolgt durch 6—8maliges Digeriren mit Kaliumchlorat und concentrirter Salpetersäure, mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure, nochmaliges Behandeln mit Kaliumchlorat und Salpetersäure und Waschen mit Wasser. Die nach dem Trocknen hinterbleibenden schwarzen glänzenden Krystalle haben das specifische Gewicht 2·51, sind sehr beständig, noch härter als Siliciumcarbid, dennoch aber ziemlich leicht in ein feines Pulver zu verwandeln, mit dem Diamanten geschliffen werden können. Chlor wirkt unter 1000° ohne Feuererscheinung ein, Brom und Jod reagiren nicht. Bei 1000° in Sauerstoff verbrennt das Borcarbid langsam, schwerer als Diamant. Schwefel, Phosphor und Stickstoff wirken bei 1200° nicht ein. Auch Säuren, selbst siedende concentrirte Flusssäure, Salpetersäuremonohydrat oder ein Gemenge beider, oder rauchende Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre greifen nicht an. Dagegen wirkt geschmolzenes Aetzkali oder ein geschmolzenes Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat bei Dunkelrothgluth.

d) Bornitrid.

Bornitrid und andere Nitride (z. B. von Silicium und Magnesium) erhält H. Mehner[1]), indem er durch das im elektrischen Ofen erhitzte Oxyd-Kohlegemisch Stickstoff hindurchbläst.

[1]) D. P. 88999 vom 15. 6. 1895.

13. Aluminium.

Aluminium verflüchtigte H. Moissan[1]) durch 6 Min. langes Erhitzen mit 250 A. und 70 V. im elektrischen Ofen.

a) Aluminiumoxyde.

Eine Aluminiumanode schwärzt sich in concentrirter Kochsalzlösung nach Wöhler und Buff[2]) und löst sich dann unter Bildung von basischem Salz. In verdünnter Kochsalzlösung erhält man einen grauen Niederschlag. In verdünnter Schwefelsäure (1:12) entsteht nach Planté und Beetz[3]) Thonerde und ein sehr schlecht leitender Ueberzug von Suboxyd (?) auf der Anode. Diese Platte ist dann stark elektronegativ gegen eine frische. N. Slouguinoff erzeugte auf einer polirten Aluminiumanode, die in Schwefelsäure von 12° Bé. einer Platinkathode gegenüberstand, durch den Strom von 4 Chromsäure-Elementen Newton'sche Ringe. Aus (unreinen!) Lösungen von colloïder Thonerde erhielt Becquerel[4]) an der Kathode gallertartige. Ueber die Fällung

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) Ann. (1857) 103, 218. — [3]) Pogg. Ann. (1866) 127, 45; Wied. Ann. (1877) 2, 94; vgl. Ducretet, Compt. rend. (1875) 80, 280. — [4]) Compt. rend. (1863) 56, 237.

von Aluminiumhydroxyd nach R. Langhans wird unter Thorium berichtet werden.

Durch einen Bogen von 25—30 A. und 50 V. schmilzt nach H. Moissan[1]) die Thonerde und krystallisirt ausserordentlich rasch beim Abkühlen. Fügt man eine kleine Menge Chromoxyd hinzu, so entstehen kleine rothe Rubinkrystalle. Diese schlagen Gin & Leleux[2]) aus der Mischung der Dämpfe von Thonerde und Chromsesquioxyd in einer Condensationskammer unter Beigabe von feuchter Luft und Chlorwasserstoffsäure nieder. Mit 250 A. und 75 V. bei 20 Min. langer Dauer des Versuchs verflüchtigt sich die Thonerde. Man kann so die Synthese des Korunds ausführen. Bei der Elektrolyse von Kaliumaluminatlösung zwischen einem Platinstreifen als Kathode und einem Aluminiumdraht als Anode erhielt Becquerel auf letzterem einen krystallisirten glasartigen Niederschlag von annähernder Zusammensetzung des Diaspors. Um natürlichen Schmirgel von Wasser und Eisen zu befreien und ihn in Korund überzuführen, erhitzt F. Hasslacher[3]) ihn, mit Kohle gemischt, im elektrischen Ofen durch einen Wechselstrom. Das reducirte Eisen schmilzt mit dem Schmirgel zu einer Schlacke zusammen. Um den Betrieb continuirlich zu gestalten, wird die Bodenöffnung des Ofens mit einer Glasplatte bedeckt. Diese schmilzt nach beendeter Reaction und lässt das Product abfliessen. In demselben Maasse wird oben neues Material aufgegeben.

---

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [2]) D. P. 93808 vom 16. 8. 1896. — [3]) D. P. 85021 vom 30. 11. 1894.

Becquerel erhält krystallisirtes Calciumaluminat folgendermaassen: Zwei mit Zinkstreifen versehene Gefässe, von denen das eine concentrirte Calciumchloridlösung und das andere Aluminiumchloridlösung enthält, communiciren durch Dochte mit einem dritten Gefässe, in dem sich mit sehr wenig Calcium- und Aluminiumchlorid versetztes Wasser und ein Kupferstreifen befinden, der mit jedem der beiden Zinke verbunden ist. Auf dem Kupfer entsteht Calciumaluminat.

b) Aluminiumsulfid.

Aluminiumsulfid erhält A. Mourlot[1]) durch Einwirkung von Antimonsulfid auf Aluminium. Im elektrischen Ofen wird es nicht zersetzt.

c) Aluminiumcarbid.

Durch Erhitzen von Aluminium im Kohlenschiffchen unter Ueberleiten von Wasserstoff erhielt H. Moissan[2]) in 5—6 Min. durch 300 A. und 65 V. auf dem Aluminium schöne gelbe Krystalle von Aluminiumcarbid $Al_4 C_3$. Mit einer kleinen Menge Stickstoff verunreinigt entstehen sie, wenn man Aluminium in einem Kohlentiegel mässig im elektrischen Ofen erhitzt. Die Reduction eines Gemenges von Kaolin und Kohle giebt das gleiche Resultat. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure unter Kühlung mit Eiswasser kann das Metall entfernt werden.

Aluminiumcarbid bildet schöne gelbe durchsichtige Krystalle vom specifischen Gewichte 2·36. Chlor und Brom

---

[1]) Eng. a. Min. J. (1897) 63, 509; vgl. a. Abth. I, S. 105 u. 109. — [2]) Compt. rend. (1894) 119, 16; Ann. Chim. Phys. (1896) 9, 302.

wirken bei Rothgluth unter Feuererscheinung, Jod noch nicht bei lebhafter Rothguth. Bei Dunkelrothgluth greift Sauerstoff nur oberflächlich an, Schwefel unter lebhafter Wärmeentwickelung, Stickstoff und Phosphor nicht. Einige Oxydationsmittel (trockenes Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Chromsäure, Bleisuperoxyd und Mennige beim Erhitzen) wirken energisch, mit Schwefelsäure versetzte Bichromatlösung langsam; Kaliumchlorat, -nitrat und rauchende Salpetersäure nicht. Concentrirte Salzsäure greift sehr langsam an. Concentrirte kochende Schwefelsäure wird reducirt. Geschmolzenes Aetzkali reagirt nahe bei 300° sehr heftig, während die Alkalicarbonate bei lebhafter Rothgluth nur unvollständige Zersetzung bewirken. Mit Wasser entwickelt Aluminiumcarbid Methan.

d) Aluminiumsilicat.

P. Askenasy[1]) will die Oberfläche von Thonwaaren durch Elektricität erhitzen und so ohne Zusatz von Glasurmitteln eine säure- und alkalifeste glasartige Schicht auf ihnen erzeugen. Auf dieselbe Weise will er auch an einzelnen Stellen Porzellan-Malerei und farbige Glasuren einbrennen.

[1]) Thonind.-Ztg. (1897) 21, 392.

14. Yttrium.

Wöhler[1]) stellte Yttrium aus seinem geschmolzenen Chloride durch Elektrolyse dar.

Aus den Lösungen der Chloride gewinnt Krüss[2]) die Oxyde der seltenen Erden.

Yttriumcarbid erhielten H. Moissan und Etard[3]), aus einem Gemisch von Yttererde und Zuckerkohle, das mit Terpentinöl zu einem Brei verrührt, unter starkem Druck in kleine Cylinder geformt und im Perrot-Ofen gebrannt worden war, durch 5—6 Min. langes Erhitzen in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre mit 900 A. und 50 V. Yttriumcarbid YC_2 besteht aus Gussstücken mit deutlich krystallinischem Bruche, die unter dem Mikroskope gelbe durchsichtige Krystalle erkennen lassen. Specifisches Gewicht bei 18° 4·13. Fluor wirkt in der Kälte ein. In Chlor unterhalb Dunkelrothgluth, Brom- und Joddampf, sowie Sauerstoff, Schwefel- und Selendampf verbrennt das Yttriumcarbid. Concentrirte Säuren wirken nur wenig ein. Wasser entwickelt in der Kälte ein Gasgemisch aus etwa 72% Acetylen, 19% Methan, 4·5% Aethylen und 4·5% Wasserstoff.

---

[1]) Pogg. Ann. (1828) 13, 577. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. (1893) 11, 284. — [3]) Compt. rend. (1896) 122, 573; vgl. a. O. Petterson, Ber. kgl. schwed. Akad. d. Wissensch. Suppl. (1895) 2, Nr. 1, der auch die Carbide von Erbium und Holmium dargestellt hat.

15. Lanthan.

Zur Darstellung von Lanthan, sowie von Cer und Didym bringt Bunsen[1]) die Chloride, die mit Salmiak abgedampft und bis zu dessen theilweiser Verflüchtigung geglüht sind, in eine Thonzelle, in die ein haarfeiner, 15 mm langer Eisendraht als Kathode ragt. Die Thonzelle ist mit einem Gemische gleicher Mol. Kalium- und Natriumchlorid umgeben und wird in einen hessischen Tiegel gesetzt, der als Anode einen Eisenblechcylinder enthält. Die mit Salmiak bedeckten Chloride werden so erhitzt, dass sie unten breiig, oben flüssig sind. Zur Zersetzung dient der Strom von vier grösseren Bunsen'schen Elementen. Aehnlich verfahren Hillebrand und Norton[2]).

Lanthancarbid.

Durch 12 Min. langes Erhitzen von 100 Lanthanoxyd und 80 Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit 350 A. und 50 V. erhält H. Moissan[3]) krystallinisches gelbes

[1]) Pogg. Ann. (1875) 155, 633. — [2]) Pogg. Ann. (1875) 156, 466. — [3]) Compt. rend. (1896) 123, 148.

Lanthancarbid $La\,C_2$ vom specifischen Gewichte 5·02 (nach Petterson[1]) 4·71), das bei der Zersetzung durch kaltes Wasser ein Gemenge von Acetylen (70·8%) und Methan (27·9%) neben wenig (1·3%) Aethylen, sowie festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen liefert.

Im Ammoniakstrom bildet es bei Rothgluth unter mässiger Feuererscheinung ein Nitrid. In Stickstoffoxyd oder -dioxyd verbrennt es nahe Rothgluth.

---

[1]) Ber. kgl. schwed. Akad. d. Wissensch. Suppl. (1895) 2, Nr. 1.

16. Gallium.

Gallium gewinnt Lecocq de Boisbaudran[1]) aus der aus Zinkblende von Pierrefitte dargestellten concentrirten, mit Aetzkali übersättigten Sulfatlösung durch Elektrolyse zwischen Platinelektroden, von denen die Anode sechs- bis zehnmal grösser ist als die Kathode, mit dem Strome von 5—6 Chromsäure-Elementen. Auch aus ammoniakalischer Sulfatlösung kann es erhalten werden. Auf der Anode bildet sich ein weisses Häutchen, wahrscheinlich von Galliumoxyd $Ga_2\,O_3$.

[1]) Compt. rend. 1875, 1878, 1880.

17. Indium.

Indium fällt nach L. Schucht[1]) aus sauren (auch organische Säuren enthaltenden) und aus alkalischen Lösungen, aus letzteren sehr compact und glänzend.

---

[1]) Chem. N. (1883) 47, 209.

18. Thallium.

Eine schwach angesäuerte Thallosulfatlösung giebt nach Crookes (1861) durch den Strom von 2 bis 3 Bunsen-Elementen Thallium in schönen langen Nadeln. Aehnlich erhielt es Woehler (1867). F. Förster[1]) kocht den Flugstaub der Kiesöfen, fällt mit Kochsalzlösung das Chlorür, führt dieses zur Trennung von Arsen in Sulfat über, fällt wieder das Chlorür und dampft mit Schwefelsäure ein. Die stark schwefelsaure Lösung des Sulfats wird unter Rühren mit $D_{K, qdm}$ = 1·3—1·5 A. und E. = 3·5 V. zwischen einer unteren Platinkathode und einer oberen Anode elektrolysirt. Auch bei grösseren Stromdichten kann man Thallium nach L. Schucht[2]) aus sauren Lösungen nicht erhalten, aus neutralen nur unvollständig, aus alkalischen aber vollständig. Aus concentrirter Thallofluoridlösung hat es G. Gore[3]) zwischen einer Kathode aus Platin und einer Anode aus Thallium durch den Strom eines Smee-Elementes abgeschieden.

Die **Bestimmung** des Thalliums aus salpetersaurer, alkalischer und ammoniakalischer Lösung ist nach

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. (1897) 15, 71. — [2]) Chem. N. (1883) 47, 209. — [3]) Nature (1883) 27, 326; Proc. Roy. Soc. (1884) 36, 331; Chem. N. (1884) 49, 205.

L. Schucht[1]) nicht ausführbar, da sich gleichzeitig Metall und Superoxyd abscheidet. Aus Ammoniumoxalat haltender und aus Doppelcyanidlösung fällt mit D_{qdm} = 0·1 A. nur Metall. Da dieses sich aber nicht ohne Oxydation waschen und trocknen lässt, muss man nach B. Neumann[2]) in einem besonderen Apparat das Metall mit Salzsäure zusammenbringen und den entwickelten Wasserstoff messen.

Thalliumoxyde.

Schwarzes Thalliumtrioxyd (vielleicht auch ein Hydrat) bildet sich nach Woehler[3]) bei der Elektrolyse von schwach schwefelsaurem Wasser mit Thalliumanode. Auch aus neutralen, sauren und ammoniakalischen Salzlösungen kann es erhalten werden (Böttger, Flemming, Crookes)[4]).

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. (1880) 39, 121; Zeitschr. analyt. Chem. (1883) 22, 490. — [2]) Ber. (1888) 21, 356. — [3]) Ann. (1868) 146, 263. — [4]) Vgl. a. vorher.

19. Titan.

Aus concentrirter Chloridlösung hat Becquerel[1]) Titan, das aber jedenfalls nicht rein war, elektrolytisch niedergeschlagen. Bessere Resultate liefert die Methode H. Moissan's[2]). Man mengt künstlich hergestellte Titansäure (Rutil von Limoges liefert ein Product, das 1 bis 2% Eisen und wenig Silicium enthält) innig mit nicht überschüssigem Kohlenstoff, presst, trocknet sorgfältig, stampft 300—400 g in einen Kohlentiegel, der in die Mitte des elektrischen Ofens kommt und erhitzt 10 bis 12 Min. mit einem Bogen von 1000 A. und 60 V. Die homogene Masse ist nur einige Centimeter tief geschmolzen und mit einem gelblichen Ueberzug von geschmolzener Titansäure bedeckt. Auch durch 2200 A. und 60 V. erhält man eine nicht völlig geschmolzene Masse, die aber mehr Titan enthält. Jeder Versuch liefert etwa 200 g. Unter dem geschmolzenen Roh-Titan, das noch Kohlenstoff enthält, findet man wegen der raschen Temperaturabnahme[3]) nach dem Boden zu eine Schicht **Titannitrids** und am Boden eine von blauem **Titanoxyd**. Erhitzt man dieses Roh-Titan möglichst rasch, um die

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (1832) 48, 344. — [2]) Compt. rend. (1895) 120, 290; D. P. 82282 vom 12. 2. 1895; E. P. 3073 vom 28. 9. 1895. — [3]) Vgl. weiter unten.

carburirende Wirkung des Bogens zu vermeiden, wie vorher von Neuem mit Titansäure, so erhält man ein Titan mit nur noch etwa 2°/₀ Kohlenstoff, aber stickstoff- und siliciumfrei.

Da das so gewonnene Titan andere Eigenschaften als das früher auf anderem Wege dargestellte zeigt, seien sie hier kurz erwähnt. Das Titan bildet eine geschmolzene Masse vom specifischen Gewicht 4·87 mit glänzend weissem Bruch, die Bergkrystall und Stahl leicht ritzt, aber ohne Mühe im Stahl- und Achatmörser zu Pulver zerreibbar ist. Chlor reagirt bei 350° mit Feuererscheinung unter Bildung von $Ti\,Cl_4$, Brom bei 360°, Jod bei noch höherer Temperatur. In Sauerstoff brennt Titan bei 610° unter Feuererscheinung. Schwefel greift langsam bei der Temperatur des weich werdenden Glases an. Stickstoff addirt sich bei 800° unter Wärmeentwickelung. Phosphordampf wirkt bei 1000° oberflächlich ein. Kohlenstoff löst sich in geschmolzenem Titan unter Bildung eines bestimmten Carbids. Der überschüssige gelöste Kohlenstoff krystallisirt als Graphit aus. Titan bildet mit Eisen, Blei, Kupfer, Zinn und Chrom Legirungen. Concentrirte kochende Salzsäure giebt langsam eine violette Lösung, warme Salpetersäure ziemlich langsam Titansäure, während mit Königswasser viel rascher Lösung eintritt. Leichter löst verdünnte Schwefelsäure, besonders in der Wärme. Mit concentrirter kochender Schwefelsäure entsteht Schwefeldioxyd. In einem Gemenge von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure löst sich Titan unter heftigem Aufbrausen. Oxydationsmittel (Kaliumchlorat, Alkalicarbonate und -nitrate, sowie Gemenge beider) greifen Titan mit einer gewissen

Heftigkeit an. Wasserdampf wird bei 800° glatt zersetzt, Fluorsilber bei 320° unter Feuererscheinung reducirt.

a) Titanoxyde.

Erhitzt man Titansäure im elektrischen Ofen, so dass sie nicht mit Kohle in Berührung kommt, so erhält man nach H. Moissan[1]) mit 25 A. und 50 V. schöne prismatische dunkel gefärbte Krystalle von Titanoxydul, die mit 100 A. und 45 V. erst schmelzen. sich dann theilweise dissociiren und schliesslich vollständig verflüchtigen. In einem Tiegel oder Schiffchen aus Kohle giebt Titansäure mit 100 A. und 50 V. geschmolzenes oder krystallisirtes indigoblaues Titanmonoxyd.[2])

b) Titannitrid.

Erhitzen von Titansäure, allein oder mit Kohle, durch 300 A. und 70 V. lieferte H. Moissan[3]) Titannitrid $Ti_2 N_2$ in geschmolzenen bronzefarbenen Massen vom specifischen Gewichte 5·18, die schwer zerreiblich und sehr hart sind, Rubin ritzen und Diamant langsam schleifen.

c) Titancarbid.

Nimmt man das Erhitzen eines Gemenges von 160 Th. Titansäure und 70 Th. Kohle mit 1000 bis 1200 A. und 70 V. vor, so erhält man[4]) nach 10 Min. das Carbid $Ti\,C$ in gut geschmolzenen Klumpen mit krystal-

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [2]) Compt. rend. (1895) 120, 290. — [3]) Compt. rend. (1895) 120, 290. — [4]) a. a. O.

linischem Bruch oder in Krystall-Ansammlungen vom specifischen Gewichte 4·25. Durch Salzsäure, die es nicht angreift, kann das Carbid von metallischem Titan befreit werden. Die Reactionen des Carbids sind denen des Titans ähnlich, es brennt nur in Sauerstoff besser. Wirft man das gepulverte Carbid in die Flamme eines Brenners, so entstehen sehr schöne Funken.

d) Titan mit Silicium und Bor.

Nach H. Moissan[1]) liefert Silicium und Bor mit Titan im elektrischen Ofen geschmolzene oder krystallisirte Verbindungen, die ebenso hart sind wie der Diamant. In grauen geschmolzenen Massen erhält Chaplet[2]) diese als Schleif- und Polirmittel verwendbaren Silicide und Boride, unter Umständen auch in Verbindung mit denen des Kohlenstoffs, durch Erhitzen der in Kohlentiegeln eingepackten, mit Kohle gemischten Oxyde in elektrischen Flammöfen, in Krystallen unter Zufügen von Metallen.

---

[1]) a. a. O. — [2]) E. P. 15458/1893.

20. Zirkonium.

Jedenfalls nicht ganz reines Zirkonium hat Becquerel[1]) aus concentrirter Chloridlösung durch schwache Ströme erhalten. H. Moissan[2]) gewinnt durch Erhitzen von Zirkonerde mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen einen metallisch aussehenden Körper von glänzendem Bruche, der keinen Stickstoff, aber noch etwa 5% Kohlenstoff enthält. Durch erneutes Schmelzen mit überschüssiger Zirkonerde entsteht metallisches Zirkonium vom spec. Gew. 4·25, das Glas und Rubin leicht ritzt. L. Troost[3]) presst gepulverten Zirkon (Zirkoniumsilicat) im Gemisch mit fein vertheilter Kohle zu Cylindern und erhitzt in einer Kohlenschale in einem geschlossenen, von einem langsamen Kohlensäurestrome durchstrichenen Apparat mit 35 A. und 70 V. Die Kieselsäure verflüchtigt sich unter theilweiser Reduction zu Silicium, und es bleibt Zirkonium mit 1—1½% Kieselsäure zurück. Für sich im elektrischen Bogen erhitzt, schmilzt Zirkon, aber die Kieselsäure verdampft nur langsam und unvollkommen.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (1832) 48, 344. — [2]) Compt. rend. (1893) 116, 1222. — [3]) Compt. rend. (1893) 116, 1429.

Durch Elektrolyse von Zirkonio-Natriumchlorid oder von Fluozirkoniat werden krystallisirte Blättchen erhalten, die das Wasser in der Kälte zersetzen und jedenfalls eine Zirkonium-Natriumlegirung sind.[1])

a) Zirkonoxyd.[2])

Nach H. Moissan[3]) schmilzt die Zirkonerde im elektrischen Ofen bald. Bei Anwendung von 360 A. und 70 V. entstehen nach 10 Min. sehr reichlich weisse Rauchwolken, die bei der Condensation an einem kalten Körper ein weisses, Glas leicht ritzendes Pulver von Zirkonerde vom spec. Gew. 5·10 liefern. An weniger heissen Stellen des Ofens findet man zuweilen durchsichtige glasglänzende Dendriten.

b) Zirkoncarbide.

Durch 10 Min. langes Erhitzen eines mit Hilfe von Oel zu Cylindern geformten Gemisches von Zirkoniumoxyd mit Kohle in wechselnden Mengenverhältnissen im geschlossenen Kohlenrohr mit 1000 A. und 50 V. erhalten H. Moissan und Lengfeld[4]) das graue, metallisch aussehende Carbid ZrC, das Glas und Quarz leicht, Rubin aber nicht ritzt. Es zerfällt in trockener oder feuchter Luft auch bei 100° nicht. Wasser und Ammoniak sind auch bei Dunkelrothgluth ohne Wirkung. Verdünnte oder concentrirte Salzsäure greift es bei Siedehitze

[1]) Schützenberger, Traité de Chimie; T. 820. — [2]) Ueber die Herstellung des Hydroxyds nach R. Langhans siehe bei Thorium. — [3]) Compt. rend. (1893) 116, 1222. — [4]) Compt. rend. (1896) 122, 651.

nicht an, verdünnte Salpetersäure wenig. Mit Kaliumchlorat tritt explosionsartige Reaction ein. Das mit weniger als 1000 A. erschmolzene Carbid enthält Stickstoff.

Im Bogen selbst, und zwar in einer Kohlenkapelle im geschlossenen Apparate erhielt L. Troost[1]) mit 30—35 A. und 70 V. unter Verwendung von weniger als zur Reduction erforderlicher Kohle ein Carbid ZrC_2, das stahlgrau, sehr hart und unveränderlich an der Luft ist. Von Säuren, ausgenommen selbst sehr verdünnter Flusssäure, wird es nicht angegriffen.

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1227.

21. Cer.

Die Darstellung aus dem geschmolzenen Chlorid nach den Methoden von Bunsen und Hillebrand und Norton ist dieselbe wie die auf S. 66 beschriebene.[1]) W. Borchers[2]) schmilzt die Doppelchloride in einem eisernen Tiegel, der gleichzeitig Kathode ist und elektrolysirt mit $D_{K,\,qdm} = 10$ A. und $E = 6$—7 V. Hat man ein lanthan- und didymhältiges Material, so kann man durch rechtzeitiges Unterbrechen der Elektrolyse ein zusammengeschmolzenes Cer erhalten, das mit wenig Lanthan und Didym, aber mit viel Eisen verunreinigt ist. Didym scheidet sich bei der weiteren Elektrolyse der abgegossenen Schmelze in pulveriger oder blättriger Form ab, während Lanthan zum Theil mit Cer, zum Theil mit Didym niedergeschlagen wird. Aus einem geschmolzenen Gemenge von Cero- und Kaliumfluorid hat Ullik[3]) durch den Strom von 8 Bunsen-Elementen eine braune Masse gewonnen, die ausser Cer Silicium enthielt. Aus Sulfat- und Nitratlösungen hat C. Erk[4]) Cer in kleinen Mengen erhalten.

---

[1]) Vgl. a. Frey, Ann. (1876) 183, 367. — [2]) B. 158. — [3]) Wien. Ber. (1865) 52, 115. — [4]) Siehe S. 80.

a) Ceroxyde und -Salze.[1]

Nach C. Erk[2]) giebt eine concentrirte Cerochloridlösung an der Kathode Cerocerihydroxyd, geschmolzenes Cerochlorid blassrosarothes Oxychlorür neben wenig schwarzem pulverigem Metall, eine saure concentrirte Cerosulfatlösung (eine neutrale langsamer) an der Kathode neben Metall basisches Sulfat ($Ce_2 O SO_4, H_2 O$), das erst flockig ist, allmählich aber krystallinisch wird, und an der Anode gelbes Cerocerisulfat, eine neutrale Nitratlösung durch 3 Bunsen-Elemente an der Kathode eine gelbbräunliche Masse.

Elektrolysirte G. Bricout[3]) die Auflösung von Ceriumcarbonat in Chromsäure mit 2·5—3 V., so erhielt er an der grossen Anode kleine glänzende orangefarbene Krystalle von der Zusammensetzung $Ce O_2, 2 Cr O_3 + 2 H_2 O$, während Lanthan und Didym in Lösung blieben. Von den beiden letzteren Metallen kann also Cer auf diese Weise getrennt werden. Beim Behandeln mit heissem Wasser liefert das Bichromat erst Chromat und dann reines Hydroxyd.

b) Cercarbid.

Durch Ströme von mehreren Hundert A. und 50 bis 60 V. erhielt Moissan[4]) aus einem Gemenge von Cerdioxyd mit 25% Zuckerkohle in wenigen Minuten

---

[1]) Ueber R. Langhans' Verfahren zur Herstellung der Hydroxyde siehe unter Thorium. — [2]) Zeitschr. Chem. (1871) 100. — [3]) Compt. rend. (1894) 118, 145. — [4]) Compt. rend. (1896) 122, 357.

eine homogene Schmelze von krystallinischem Bruch und dem spec. Gew. 5·23, die unter dem Mikroskop röthlichgelbe Kryställchen von der Zusammensetzung CeC_2 zeigt und an der Luft leicht zerfällt unter Entwickelung lauchartigen Geruches, der an Allylen erinnert. Das Carbid liefert bei der Zersetzung mit Wasser oder Säuren Acetylen, Methan, Aethylen und wenig flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Menge der einzelnen Producte variirt mit der Art und der Temperatur des Zersetzungsmittels.

---

22. Thorium.

Metallisches Thorium entsteht nach L. Troost durch Elektrolyse von geschmolzenem Thoriumchlorid, beim Erhitzen von Thoriumcarbid mit überschüssiger Thorerde[1]) und durch Einwirkung eines schwachen Lichtbogens auf Thorit und Orangit, ähnlich wie Zirkonium.[2])

a) Thoroxyd.

Glühkörper für Gasglühlicht will R. Langhans[3]) dadurch herstellen, dass er durch elektrolytische Zersetzung von wässerigen Lösungen der basischen seltenen Erd- oder Erdalkalisalze bei hoher Stromdichte (minimal z. B. bei *Al* 75, bei *Zr* und *Th* 166 A., besser aber der doppelten) auf stromleitenden Unterlagen die Hydroxyde niederschlägt, die dann getrocknet und erhitzt werden. Um ein Rissigwerden der Ueberzüge zu verhüten, werden sie sammt der Unterlage in wässerige Lösungen von Kohlensäure, organischen Säuren (wie Gerb-, Wein-

---

1) Compt. rend. (1893) 116, 1227. — 2) Vgl. S. 76. — 3) D. P. 87731 vom 12. 12. 1893.

und Oxalsäure) oder Salzen dieser Säuren eingetaucht oder besser noch in diesen Lösungen als Anoden verwendet. Durch geringe Stromdichten (beispielsweise bei Gerbsäure 0·05, bei Oxalsäure 0·02 A.) geht die Umwandlung der Hydroxyde in Salze schneller und vollständiger von statten als durch das blosse Eintauchen. Die Salze werden dann durch Glühen in Oxyde verwandelt. Die wässerige Lösung der basischen Erdsalze kann auch [1]) durch eine alkoholische ersetzt werden, die man erhält, wenn man zur alkoholischen Lösung eines neutralen Erdsalzes die ammoniakalische Lösung eines Alkohols so lange setzt, als die Ausscheidung sich noch zurücklöst. Wenn man die wässerigen Lösungen basischer oder neutraler Erdsalze mit Salzen organischer Basen versetzt, erhält man einen Niederschlag von Erdoxydhydrat, gemengt mit organischer Base, auf der Elektrode und daraus durch blosses Erhitzen einen porösen Erdoxydüberzug. Zur Erzielung höherer Porosität können die organischen Säuren oder Salze auch durch selenige Säure oder ihre Salze ersetzt werden.

b) Thoriumcarbid.

Thoriumcarbid $Th\,C_2$ erhält L. Troost ähnlich wie Zirkoniumcarbid [2]) (spec. Gew. 10·15), H. Moissan und Etard aus 72 g Thoriumoxyd und 6 g Kohle wie Yttriumcarbid. [3]) Es bildet eine homogene, gut geschmolzene, leicht spaltbare Masse vom spec. Gew. 8·96,

[1]) D. P. 89818 vom 5. 10. 1895. — [2]) Vgl. S. 78. — [3]) Vgl. S. 65.

die unter dem Mikroskop aus kleinen gelben durchsichtigen Krystallen zusammengesetzt ist. Im Sauerstoff und Schwefeldampf verbrennt sie mit lebhaftem Glanze, wobei sich im letzteren Falle ein dunkelgefärbtes Sulfid bildet, das von Salzsäure angegriffen wird. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht weniger Acetylen, aber mehr Methan und Wasserstoff als beim Yttriumcarbid.

23. Zinn.

Im elektrischen Ofen hat H. Moissan[1]) in 8 Minuten mit 380 A. und 80 V. Zinn verflüchtigt. Auf dem kühl gehaltenen Rohre findet man kleine glänzende Kügelchen und eine graue faserige Masse von metallischem Zinn neben wenig Zinnoxyd.

Zinnverbindungen.

Ein **Zinnhydrür** (?) will Duter[2]) bei der Wasserelektrolyse mit Zinnkathode erhalten haben.

Stannichlorid entsteht nach Faraday[3]) bei der Elektrolyse von geschmolzenem Stannochlorid an der Anode. Zinnchloride erhalten R. Tamine und E. de Cuyper[4]), indem sie hinreichend concentrirte Salzsäure unter Verwendung einer Zinnanode elektrolysiren. Wird als Elektrolyt Wasser genommen, das mit etwas Kochsalz oder einem ähnlichen, gegen Zinn und Zinnoxyd indifferenten Leiter versetzt ist, so entsteht Zinnoxyd.

---

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) Compt. rend. (1889) 109, 108. — [3]) Exp. Res. (1834) Ser. 7, § 789, 819. — [4]) D. P. 35220 vom 16. 7. 1885.

Krystallisirtes **Stannooxyd** hat Becquerel durch ein Zinn-Kupferpaar aus seiner Lösung in Potasche erhalten.

Auch krystallisirtes **Zinnsulfid** stellte er[1]) unter Einwirkung des Stromes her. Stannosulfid verflüchtigt sich nach A. Mourlot[2]) durch 900 A. und 50 V. ohne Zersetzung.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 43, 131; 46, 26. — [2]) Compt. rend. (1897) 124, 768.

24. Blei.

a) Bleihydrür.

Die aus heissen oder kalten, neutralen oder sauren Bleilösungen durch Elektrolyse an der Kathode abgeschiedenen Blättchen färben sich zuweilen, mögen nun starke oder schwache Ströme verwendet werden, wenn deren Einwirkung nur mehrere Stunden dauert, nach Wöhler[1]) kupferroth und glänzend. Sie bleiben so beim Waschen mit Wasser und Alkohol, beim Trocknen an der Luft und in luftfreiem Wasserstoff bis über 200°, werden aber in Eisenchloridlösung bleigrau. Die genaueren Bedingungen, unter denen diese allotrope Modification des Bleies oder dieses Hydrür entsteht, sind noch nicht ermittelt.

Bei der Wasserelektrolyse mit Bleikathoden will Duter[2]) die Bildung eines Hydrürs beobachtet haben.

Reed[3]) hat in der Nähe einer sehr kleinen Bleikathode in den verschiedensten Elektrolyten eine Trübung erhalten, die sich als dunkelbleifarbiger Niederschlag zu Boden setzte. Der Niederschlag gab nach dem

---

[1]) Ann. (1862) Suppl. 2, 135. — [2]) Compt. rend. (1889) 109, 108. — [3]) J. Frankl. Inst. (1895) 139, 283.

Waschen und Trocknen beim Reiben im Achatmörser eine glanzlose gummiartige Masse, die beim Erhitzen an der Luft zu gelbem Bleioxyd verbrannte. Die Kathode war nach dem Versuche unten zugespitzt und hatte eine glänzende, polirt erscheinende Oberfläche. Der Niederschlag wurde erhalten in Lösungen von: Kaliumsulfat und -bisulfat, den drei Natriumorthophosphaten, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Aluminiumsulfat, Ammoniumoxalat, Natriumhypophosphit, -sulfid, -thiosufat, -sulfit, -chlorid, Kaliumchlorat, -rhodanid, -ferrocyanid, -ferricyanid, -jodid, bromid, -carbonat; Calciumchlorid, Strontiumsulfat, Manganchlorür, Borax, Kaliumacetat, Ammoniak, Ammoniumsulfid und Phosphorsäure. Von anderen Metallen zeigte nur Arsen ein ähnliches Verhalten. In Natriumphosphatlösungen entstand ausserdem etwas Phosphorwasserstoff, in Boraxlösungen eine braune, bald verschwindende Trübung, in Strontiumnitratlösungen ein blauer Schein.

b) Bleihalogenide.

Bleichlorid erhält St. Ch. C. Currie[1]) bei der Elektrolyse einer neutralen Metall-(z. B. Zink-)chloridlösung mit Bleianode und Zinkkathode.

Krystalle der Doppelbromide und Doppeljodide des Bleis und Kaliums gewann Becquerel durch schwache Ströme nach der auf S. 3 beschriebenen Methode.

---

[1]) D. P. 68834 vom 5. 1. 1892; A. P. 466720 vom 5. 1. 1892; F. P. 218458 vom 4. 4. 1892.

c) Bleioxyde.

E. Becquerel[1]) beobachtete bei der Elektrolyse einer Bleinitritlösung an der Kathode zuerst einen graulichen Niederschlag $Pb_3\,O_2$ (?), der aber bald einem Gemenge von Oxyd und Metall wich; bei der einer kochenden Lösung von fleischfarbenem basischen Nitrat den Absatz eines Gemenges von $Pb_3\,O_2$ und Blei. Aehnlich scheint sich das orangefarbene und gelbe Hyponitrit zu verhalten.

Krystallisirtes Bleioxyd erhielt Becquerel[2]) aus einer 25grädigen Lösung von Bleioxyd in Potaschenlauge durch die Einwirkung eines Blei-Kupferpaares.

»Ueberoxydirtes« Blei hat zuerst wohl Ritter[3]) erhalten. Später machte Osann[4]) Versuche damit. In reinem Wasser überziehen sich positive Bleiplatten nach Wernicke[5]) mit Bleioxyd oder -superoxyd, als Anode verwendetes Bleioxyd nach Poggendorf[6]) in Wasser, das 1°/$_0$ Aetznatron enthält, mit Bleisuperoxydhydrat. Wenn man dem Wasser an der Anode Bleisulfat beimischt, erhält man[7]) ebenfalls Superoxyd. Dasselbe liefern Nitrat- und andere Bleisalzlösungen. Die Bildung Nobili'scher Ringe beschreibt Böttger[8]). Fischer[9]) erhielt Bleisuperoxyd aus alkalischen Lösungen. Wenn Becquerel[10]) eine Röhre durch ein Diaphragma schloss, sie mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge füllte,

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (1845) 18, 216. — [2]) Mém. de l'Acad. (1880) 9, 575; (1831) 10, 289 u. 271. — [3]) Gilb. Ann. (1806) 23, 187. — [4]) Verh. Würzb. phys. med. Ges. (1854) 5, 71; Pharm. Centralbl. (1854) 595. — [5]) Pogg. Ann. (1870) 141, 114. — [6]) Pogg. Ann. (1841) 54, 358. — [7]) T. 616. — [8]) Pogg. Ann. (1840) 50, 45. — [9]) Kastner's Arch. (1829) 16, 219. — [10]) Ann. Chim. Phys. (1848) [3] 8, 405.

sie in Salpetersäure tauchte und den Strom schloss, beobachtete er an der Anode einen gelben Niederschlag, den er für PbO_2, H_2O hielt. Beetz[1]) zeigte, dass der Absatz aus Bleisuperoxyd besteht. Bei Anwendung dichterer Ströme schwamm an der Anode ein Pulver von Bleisuperoxyd im Gemenge mit Oxydhydrat. Wurde das Superoxyd von Zeit zu Zeit von der Anode abgeschabt, so bestand der Niederschlag aus fast reinem Bleioxydhydrat. Nach Wernicke[2]) entstehen durch schwache Ströme (z. B. von 2 Daniell-Elementen) aus einer möglichst wenig überschüssiges Natron enthaltenden weinsauren Bleioxydnatronlösung blauschwarze Schichten von PbO_2, H_2O (spec. Gew. 9·045), aus einer Lösung von Bleinitrat (1:8) ein Superoxyd mit weniger Wasser. Dichtere Ströme liefern sauerstoffärmere Niederschläge; bei allzu dichten keine Superoxyde. Aus Bor- oder Kieselfluorbleilösungen will G. Leuchs[3]) mit E = 3·3 V. dichtes Bleisuperoxyd an zackigen Kohlenanoden darstellen.

C. Luckow[4]) elektrolysirt eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte $1^1/_2$%ige wässerige Lösung von 99·5 Th. Natriumsulfat und 0·5 Th. Natriumchlorat zwischen Anoden aus Weichblei und Kathoden aus Hartblei mit D_{qdm} = 0·2 A. und E = 2·8 V. unter Zuleiten von Wasser und vorsichtigem Einblasen von Luft. Eine billige Methode zur Darstellung von reinem Bleisuperoxyd, die aber nichts Neues bietet, giebt H. N. Warren[5]) an.

---

[1]) Pogg. Ann. (1844) 61, 209. — [2]) Pogg. Ann. (1870) 141, 109. — [3]) D. P. 38193 vom 13. 5. 1886. — [4]) D. P. 91707 vom 4. 12. 1894; vgl. a. S. 4. — [5]) Chem. N. 1896, 144.

Japanroth, einen Eosinlack aus Bleioxyd, erhält man,[1]) wenn man eine 10%ige Natriumacetatlösung zwischen Bleiplatten elektrolysirt und eine Eosinlösung einfliessen lässt. Statt Eosin kann Rhodamin oder ein anderer geeigneter Farbstoff, statt Blei Zink verwendet werden.

d) Blei-Schwefel-Verbindungen.

Krystallisirtes **Bleisulfid** und **Bleisulfat** hat Becquerel[2]) künstlich hergestellt. Würfel vom spec. Gew. 7·48 erhielt A. Mourlot[3]) im elektrischen Ofen durch 50 A. und 35 V. in 20 Min. aus amorphem Bleisulfid. Ein Strom von 300 A. und 60 V. veranlasste vollständige Dissociation.[4]) Aehnlich verhielten sich Mischungen von Bleisulfid mit Kohle. Bleiglanz hat auch Meidinger[5]), wenn er ihn in verdünnten Säuren mit Zink zu einem Element combinirte oder als Kathode schaltete, vollständig entschwefeln können.

Zerfliessliches **Bleipersulfat** $Pb\,S_2O_8 + 2H_2O$ oder $3H_2O$ stellte H. Marshall[6]) dar.

e) Bleiweiss.

D. v. Kyte[7]) löst die Anode aus Werkblei in einem sauren Elektrolyten, fällt das Silber elektrolytisch und behandelt die nahezu oder ganz neutral gemachte Lösung mit Kohlensäure. Aehnlich verfahren Nicolaieff[8])

---

[1]) Lum. él. (1894) 52, 376; Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 88. — [2]) Vgl. S. 3. — [3]) Eng. a. Min. J. (1897) 63, 509. — [4]) Vgl. a. Compt. rend. (1896) 123, 54. — [5]) Dingl. (1858) 148, 360. — [6]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 771. — [7]) A. P. 459946 vom 22. 9. 1891. — [8]) F. P. 222215 vom 8. 6. 1892.

und C. A. Stevens[1]), der den Elektrolyten aus 300 Vol. Salpetersäure und 2000 Vol. Wasser herstellt und das Bleiweiss durch ein Carbonat fällt.

C. Luckow[2]), dessen Verfahren von W. Borchers[3]) sehr gelobt wird, elektrolysirt eine schwach alkalische $1\frac{1}{2}$%ige Lösung von 80 Th. Natriumchlorat und 20 Th. Natriumcarbonat zwischen einer Anode aus Weichblei und einer Kathode aus Hartblei mit $D_{qdm} =$ 0·5 A. und E = 2 V., wobei man den Elektrolyten schwach alkalisch hält und vorsichtig Wasser und Kohlensäure zuführt.

T. D. Bottome[4]) elektrolysirt Alkalinitratlösung mit Blei als Anode und hält das Bad mit freier Kohlensäure gesättigt. A. B. Browne[5]) fällt auf gleiche Weise Bleioxydhydrat und lässt es in einer Kohlensäure-Atmosphäre trocknen. Wie Bottome verfährt auch J. B. Tibbits[6]), mit dem einzigen Unterschiede, dass er als Elektrolyten Natriumammoniumnitratlösung nimmt. Ganz ebenso arbeitet Manent[7]). Eine Lösung von 5 Th. Ammoniumnitrat und 5 Th. Chilisalpeter in 100 Th. Wasser wird mit Kohlensäure gesättigt und dann mit $D_{A, qcm}$ = 1·5 A. elektrolysirt unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure. Das leicht gewaschene und getrocknete Product enthält 1 Aeq. Bleihydroxyd und 2 Aeq. Bleicarbonat. H. C. Woltereck[8]) nimmt einen alkalischen, mehr als 5% enthaltenden Elektrolyten, der

---

[1]) D. P. 68145 vom 23. 9. 1891; F. P. 216265 vom 5. 1. 1892; E. P. 16098 v. 1891; vgl. a. Elektrot. Zeitschr. (1892) 13, 442. — [2]) D. P. 91707 vom 4. 12. 1894; vgl. a. S. 4. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 482. — [4]) A. P. 414935 vom 12. 11. 1889; E. P. 400/1891. — [5]) A. P. 496109 vom 25. 4. 1893. — [6]) D. P. 54512 vom 12. 11. 1889. — [7]) F. P. 211073 vom 30. 1. 1891. — [8]) A. P. 589801 vom 7. 9. 1897.

aus einer Lösung eines Alkali- oder Ammoniaksalzes in Verbindung mit irgend einer Säure, die ein lösliches Bleisalz giebt, und eines Alkalibicarbonats besteht. In den Elektrolyten wird zur Regenerirung des verbrauchten Bicarbonats Kohlensäure geleitet.

Ein äusserst feines, amorph-körniges und sehr gut deckendes Product wollen Browne und Chaplin[1]) auf folgende Weise erhalten. Eine Natriumnitratlösung von 10° Bé. wird zwischen einer Anode aus Blei und einer davon durch eine poröse Wand getrennten Kathode aus Kupfer elektrolysirt. Die Bleinitrat- und Aetznatronlösung werden gesondert abgezogen, in bestimmtem Verhältnisse gemischt und das Bleihydroxyd mit Soda- oder Natriumbicarbonatlösung behandelt. Die Nebenproducte gehen in den Process, der schon 1892 erfunden wurde,[2]) zurück. Das Verfahren soll bedeutend billiger als die holländische Methode sein. Die Bleiblöcke können so, wie sie von den Hütten kommen, verwendet werden. Die Umwandlung erfolgt schnell, ohne Benutzung von Säuren und auf kleinem Raume. Der continuirliche Process erfordert nur wenig Arbeiter. Das Product soll gegen Witterungseinflüsse, Laboratoriumsdämpfe etc. ebenso widerstandsfähig wie das holländische sein, aber um 15—20% grössere Deckkraft besitzen. S. Z. de Ferranti und J. H. Noad[3]) verbinden mehrere Behälter, die Diaphragmen enthalten und mit 10%iger Ammoniumacetat- oder einer anderen Alkaliacetat- oder -nitratlösung

---

[1]) A. P. 551361 vom 17. 12. 1895 und 555232 vom 25. 2. 1896; vgl. R. P. Williams, Eng. a. Min. J. (1896) 61, 471. — [2]) Vgl. A. P. 496109. — [3]) E. P. 3852/1891; 6009 vom 8. 3. 1892; D. P. 69044 vom 5. 4. 1892; vgl. Lum. él. (1894) 52, 327.

beschickt sind, reihenweise und elektrolysiren mit $D_{qm} = 40$ A. und E. = 1 V. Ist ein Nitrat Elektrolyt, so muss die Kathode ein Oxyd, z. B. Kupferoxyd enthalten. Die gebildete Bleiacetatlösung wird mit Ammoniumcarbonatlösung gemischt. Man kann auch die Bleiacetatlauge und das gebildete Ammoniak ausserhalb des Elektrolyseurs zusammenführen und Kohlensäure einleiten. Der Elektrolyt wird z. B.[1]) hergestellt aus 10 Th. Ammoniaksalz, 90 Th. Wasser und 8 Th. Eisessig. Nach neueren Angaben[2]) soll es vortheilhaft sein, die Bleiacetatlösung häufig abzuziehen, zu erhitzen und mit fein vertheilter Ammoniumcarbonatlösung unter starkem Rühren zu vermischen. Meyrueis[3]) will Bleiweiss neben Natriumbicarbonat und Chlor herstellen. Auch die Electrochimique Compagnie de St. Béron[4]) verwendet die bei der Kochsalzelektrolyse erhaltene Natronlauge zur Lösung von Bleiglätte. Die Bleioxydlösung lässt dann beim Behandeln mit Kohlensäure Bleiweiss fallen. Danach wird in die bleifreie Lösung weiter Kohlensäure eingeleitet zur Bildung von Bicarbonat. Die Fabrikation des Bleiweisses beschreibt G. H. Robertson.[5])

Blair[6]) lässt auf die Bleiplatten Schwefelsäure, Alkalinitrat, Wasser und Wärme wirken und beschleunigt den Process durch galvanische Einwirkung, indem er Kohlenplatten und Blei abwechselnd in Töpfe verpackt und Dampf einbläst. Dann wird mit Alkalihydrat behandelt.

---

[1]) F. P. 220607 vom 10. 7. 1892. — [2]) D. P. 84362 vom 30. 8. 1894. — [3]) A. P. 560518. — [4]) E. P. 13406 vom 10. 7. 1893; vgl. a. Abth. I, S. 258. — [5]) Electrician (1896) 37, 336. — [6]) A. P. 477735.

Wird bei der chemischen Bleiweissdarstellung kupferhältige Glätte verwendet, so ist die wiedergewonnene Ammoniumacetatlösung durch Kupfer verunreinigt. Um dieses abzuscheiden, elektrolysiren W. Smith und W. Elmore[1]) die schwach alkalisch, neutral oder besonders schwach sauer gemachte Lauge mit Kupfer- oder anderen Elektroden.

Um eine raschere und vollständigere Bildung des Bleiweisses zu erzielen, will J. Walter[2]) statt der compacten Bleiplatten Legirungen[3]) des Bleies mit leicht oxydirbaren Metallen, wie Natrium, Magnesium, Aluminium, Calcium, Mangan und Chrom, in Platten-, Draht- oder Pulverform etc. als Elektroden benutzen.

---

1) E. P. 19784 vom 4. 12. 1890 und 5501/1891; D. P. 71144 vom 1. 11. 1891. — 2) F. P. 184679 vom 8. 7. 1887; Zeitschr. Elektroch. (1897) 3. 449. — 3) Ueber die Herstellung dieser Legirungen vgl. Abth. I, S. 185.

25. Vanadium.

Vanadiumoxyde will W. Borchers schon in den Achtzigerjahren durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reducirt haben. H. Moissan[1]) erhält ein 4·4—5·3% Kohlenstoff enthaltendes Roh-Vanadium durch 2 Minuten langes Erhitzen von reiner Vanadinsäure mit 1000 A. und 60 V. in dem von Wasserstoff durchstrichenen Kohlenrohre des elektrischen Ofens. Durch längeres Erhitzen entstehen, namentlich wenn dem Vanadiumpentoxyd noch Kohle beigemengt wird, kohlenstoffreichere (bis 25%) Producte. Versuche, das Roh-Vanadin durch erneutes Schmelzen mit Vanadinsäure zu reinigen, blieben wegen deren leichter Verflüchtigung erfolglos. Das Roh-Vanadium ist weiss, hat metallisch glänzenden Bruch, bei 20° das spec. Gew. 5·8 und oxydirt sich an der Luft nicht. Es wird im Allgemeinen von Säuren leichter angegriffen als das Carbid.

Aus einem Gemenge von Kohle mit Vanadiumpentoxyd und anderen Metalloxyden oder Metallen lassen sich durch 900 A. und 50 V. **Legirungen** mit Eisen, Kupfer und Aluminium, nicht aber mit Silber herstellen.

---

[1]) Bull. Soc. chim. (1894) 11, 857; Compt. rend. (1893) 116, 1225; (1896) 122, 1297.

Vanadiumverbindungen.

Eine wässerige Lösung von Vanadiumchlorid giebt nach Schucht[1]) bei der Elektrolyse **Oxyd**. Aus geschmolzener Vanadinsäure erhielt Buff[2]) ein schweres, glänzendes krystallinisches Pulver von dunkelstahlblauem Oxyd VO_2. Bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Ammoniumvanadat zwischen Platinelektroden mit E = 2·3 V. beobachtete G. Gore[3]) um die Kathode, auf der sich ein schwarzes Pulver niederschlug, eine bläulichschwarze Färbung.

Vanadiumcarbid wird nach H. Moissan[4]) durch 9—10 Minuten langes Erhitzen eines Gemisches von Vanadinsäureanhydrid mit Zuckerkohle im Kohlenrohr des elektrischen Ofens mit 900 A. und 50 V. erhalten. Es zeigt gut ausgebildete, metallisch aussehende, Quarz leicht ritzende Krystalle vom spec. Gew. 5·36, die etwas höher als Molybdän schmelzen und bei starkem Erhitzen flüchtig sind. Das Vanadiumcarbid ähnelt dem Titan-[5]) und Zirkoniumcarbid[6]). Salzsäure und Schwefelsäure greifen es nicht an, ebenso wenig Salzsäuregas, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff bei Dunkelrothgluth.

[1]) Chem. N. (1883) 47, 209. — [2]) Ann. (1859) 110, 257. — [3]) Nature (1883) 27, 326; Proc. Roy. Soc. (1884) 36, 331; Chem. N. (1884) 49, 205. — [4]) a. a. O. — [5]) Vgl. Abth. II, S. 74. — [6]) Vgl. Abth. II, S. 77.

26. Didym.

Die Methoden zu seiner Darstellung sind dieselben wie beim Cer. [1])

---

27. Wismuth.

A. Bertrand[2]) erhält Wismuth aus einer mit Salzsäure versetzten kalten Lösung von Wismuthtrichlorid-Ammoniumchlorid. Aus Doppeljodidlösungen gefälltes Wismuth hält nach G. Gore[3]) hartnäckig Jod fest. Geschmolzenes Wismuthtrioxyd konnte Burckhard[4]) durch den Strom von 12 Bunsen-Elementen zwischen Kupferelektroden leicht zersetzen. Bei Anwendung von Platin wird die Kathode schnell corrodirt durch Bildung einer leicht schmelzbaren Platinlegirung. Wismuthsulfid wird nach A. Mourlot[5]) durch einen Strom von 300 A. und 50 V. vollständig entschwefelt. Wismuthnitratlösung, die durch Salpetersäurezusatz gerade geklärt

---

[1]) Vgl. Abth. II, S. 79. — [2]) Compt. rend. (1876) 88, 854. — [3]) Phil. Mag. (1855) [4] 9, 73; (1858) 16, 441; Pogg. Ann. 95, 173; 103, 486. — [4]) T. 530; vgl. a. 160 u. 651. — [5]) Compt rend. (1897) 124, 768.

ist, giebt nach G. Gore mit schwachen Strömen einen stark glänzenden Wismuthniederschlag, der zuweilen explosiv [1]) ist. Durch die Einwirkung eines Inductionsfunkens hat Becquerel Wismuth aus Lösungen abgeschieden.

Zur Reinigung von Wismuth stellt es Zahorski [2]) als Anode in verdünnter Salpetersäure einer Kathode aus Kohle, chemisch reinem Wismuth, Platin o. ä. gegenüber und elektrolysirt mit $D_{A,\, qdm} = 15$ A.

Bei der **Analyse** scheidet sich Wismuth meist als Pulver ab. Deshalb sind folgende Methoden kaum brauchbar: nach Bertrand [3]) aus Chloridlösungen; nach Smith und Knerr [4]), Thomas und Smith [5]) aus Sulfatlösungen, die mit Schwefelsäure versetzt sind; nach C. Blas [6]), Wieland [7]), Smith und Saltar [8]) aus Lösungen, die freie Salpetersäure enthalten; nach Moore [9]) aus stark phosphorsaurer Lösung; nach Brand [10]) mit Pyrophosphat und Ammoniak; nach Rüdorff [11]) mit Natriumpyrophosphat, Kaliumsulfat und Kaliumoxalat; nach Classen und v. Reiss [12]), Classen und Eliasberg [13]), sowie Vortmann [14]) aus Kalium- oder Ammoniumoxalat-Doppelsalzlösungen; nach Thomas und Smith [5]), Schmucker [15]), Smith und Frankel [16]) aus sauren, alkalischen oder am-

---

[1]) Vgl. Abth. I, S. 185. — [2]) El. Rev.; L'Electricien (1897) 13, 192. — [3]) a. a. O. — [4]) Am. Chem. J. (1888) 8, 206. — [5]) Am. Chem. J. (1883) 5, 1883. — [6]) T. 160. — [7]) Ber. (1884) 17, 1612. — [8]) Zeitschr. anorg. Chem. (1893) 3, 416. — [9]) Chem. N. (1886) 53, 209; vgl. a. E. Smith u. J. B. Moyer, J. Am. Chem. Soc. 15, 28 u. 101. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 596. — [11]) Zeitschr. angew. Chem. (1892) 199. — [12]) Ber. (1881) 14, 1620. — [13]) Ber. (1886) 19, 326. — [14]) Ber. (1891) 24, 2750. — [15]) Zeitschr. anorg. Chem. (1894) 5, 199. — [16]) Am. Chem. J. (1890) 12, 428.

moniakalischen Lösungen, die mit Citronensäure oder Weinsäure gemischt sind.

Bessere Resultate scheint die Bestimmung als Amalgam zu liefern, die C. Luckow[1]) zuerst angegeben und G. Vortmann[2]) dann weiter ausgearbeitet hat. Eine Lösung von 0·5 g Wismuthoxyd und 2 g Quecksilberoxyd in nicht zu überschüssiger Salpetersäure, die mit etwas Weinsäure versetzt ist, um die Abscheidung von Wismuthsäure an der Anode zu verhindern, wird mit $D_{qdm} = 1$ A. und $E = 3·5$ V. elektrolysirt. Man wäscht ohne Stromunterbrechung mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknet durch Anblasen. Man kann auch mit gutem Erfolge 0·2—0·8 g Wismuthoxyd in Salzsäure lösen, 1—2 g Quecksilberchlorid und 50 ccm Alkohol zufügen.

Wismuth lässt sich in schwefelsaurer Lösung bei $E = 1·9$ V. von Arsen, nicht aber von Antimon trennen.[3]) Die Trennung vom Kupfer in salpetersaurer Lösung, die A. Classen vorgeschlagen hat, gelingt nach E. F. Smith und J. C. Saltar[4]) nicht. Dagegen erhalten E. F. Smith und Frankel[5]) kupferfreies Wismuth aus der mit 3—4 g Citronensäure und mit Natronlauge übersättigten Wismuthlösung, die mit Kupfercyanidlösung versetzt ist, wenn E 2·7 V. nicht übersteigt. Aus Lösungen, die in 150 ccm je 0·3 g Silber und Wismuth als Nitrate, 2—3 ccm Salpetersäure und 2—4 g Ammoniumnitrat enthalten, fällt nach Freudenberg[6]) nur Silber, wenn E 1·3 V. nicht übersteigt. Unter den-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 11. — [2]) Ber. (1891) 24, 2752; vgl. a. N. 158. — [3]) N. 185. — [4]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 128. — [5]) a. a. O. — [6]) Zeitschr. phys. Chem. (1893) 12, 97.

selben Bedingungen gelingt die Trennung vom Quecksilber.[1]) Blei scheidet sich aus Mischungen mit Wismuth in salpetersaurer Lösung nach E. F. Smith und J. C. Saltar[2]) immer wismuthhaltig aus.[3])

Wismuthverbindungen.

Wismuthhydrür will Duter[4]) bei der Wasserelektrolyse mit Wismuth-Kathoden erhalten haben.

Bei Verwendung von Wismuth-Anoden erhält man nach Slouguinoff (1878) ein **Oxyd**. Auch aus Wismuthnitratlösungen fällt nach Böttger[5]) an der Anode ein **Superoxyd**, namentlich wenn sie viel freie Salpetersäure enthalten. Dieses Superoxyd bildet nach Poggendorff[6]) auf der polirten arsenfreien Wismuthanode, der eine Platinkathode gegenübersteht, Newton'sche Farbenringe, wenn man mit schwachen Strömen Kalilauge (1 : 4 bis 6) zersetzt. Schwarze Schichten von Superoxydhydrat $Bi\,O_2,\ H_2\,O$ vom spec. Gew. 5·571 erhielt Wernicke[7]) aus Lösungen von 50 Th. basischem Wismuthnitrat in 60 Th. Natriumtartrat und einer Lösung von 40 Th. Natriumhydroxyd in 500 Th. Wasser durch Ströme von zwei Daniell-Elementen. Bei dichteren Strömen sind die Producte sauerstoffärmer.

Ueber das Verhalten von **Wismuthsulfid** bei hohen Temperaturen vergleiche vorher.

---

[1]) Vgl. dagegen E. Smith und J. B. Moyer, J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 185. — [2]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 128. — [3]) Vgl. Classen und Ludwig, Ber. (1886) 19, 326. — [4]) Compt. rend. (1889) 109, 108. — [5]) Polyt. Notizbl. 25, 320. — [6]) Pogg. Ann. (1843) 74, 586. — [7]) Pogg. Ann. (1870) 141, 109.

28. Chrom.

Aus concentrirter, zum Kochen erhitzter chloridhaltiger Chromchlorürlösung hat Bunsen[1]) mit $D_{qm} =$ 700 A. in dem früher[2]) beschriebenen Apparate mehr als 50 qmm grosse spröde blanke Blättchen von Chrom erhalten. W. Borchers[3]) nimmt als Elektrolyten eine Lösung von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit, in die er einen Leinwandbeutel mit einem steifen Chromchlorid- oder -fluoridbrei einhängt. E = 8—10 V. W. Hampe[4]) hat Chrom aus geschmolzenem Chlorür oder aus Chlorid, das mit sehr wenig Salzsäure zu einem Brei angerührt war, erhalten. F. Krupp[5]) elektrolysirt das geschmolzene Alkalidoppelchlorid oder nichtflüchtiges Haloid unter Benutzung von Anoden aus gewöhnlichem technischen Ferrochrom. Das Verfahren, das ebenso für Mangan verwendbar ist, liefert absolut kohlenstofffreies Chrom oder Ferrochrom.

Nach H. Moissan[6]) kann Chromoxyd durch Kohle bei 2500° leicht reducirt werden. Man kann[7]) mit Strömen von 30 A. und 50 V. oder von 350 A. und 50 V.

[1]) Pogg. Ann. (1854) 91, 619. — [2]) Abth. II, S. 18. — [3]) B. 350. — [4]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 4. — [5]) D. P. 81225 vom 1. 6. 93. — [6]) Compt. rend. (1892) 115, 1031. — [7]) Compt. rend. (1893) 116, 349.

arbeiten. Neigt man[1]) das Kohlenrohr des elektrischen Ofens, trägt oben das Chromoxyd-Kohlegemisch ein und lässt unten das geschmolzene Chrom abfliessen, so erhält man einen continuirlichen Betrieb. Das gewonnene Chrom enthält noch bis 13% Kohlenstoff. Erhitzt man es, mit Oxyd bedeckt, in einem mit Oxyd ausgekleideten Kohlentiegel nochmals im elektrischen Ofen, so wird es ganz kohlenstofffrei, ist aber mit Sauerstoff gesättigt (gebrannt). Bis auf 1·5% kann der Kohlenstoff aus dem Roh-Chrom durch Affinirung mit geschmolzenem Kalk entfernt werden. Dieselbe Methode ist auch auf technisches Ferrochrom anwendbar. Ganz reines Metall wird erhalten, wenn man aus der Doppelverbindung von Chromoxyd mit Kalk[2]) in einem Ofen aus gelöschtem Kalk einen Mantel formt und in der Mitte das rohe Chrom nochmals schmilzt. Das reine Chrom ist schwerer schmelzbar als Platin, lässt sich feilen und gut poliren und wird an der Luft angegriffen. Säuren greifen wenig an. Es widersteht Königswasser und Aetzkali.

Zur Darstellung des Roh-Chroms kann man sich des Ofens von H. Moissan[3]) oder von Chaplet[4]) bedienen. W. Borchers schlägt dazu seinen bekannten kleinen Ofen mit Erhitzungswiderstand vor.

Aus Chromsäurelösung (1 : 10—20) hat Geuther[5]) Chrom neben Oxyd an der Kathode erhalten. Nach A. Bartoli und G. Papasogli[6]) wird bei Verwendung von Kohlenkathoden das zuerst auf ihnen entstehende

---

[1]) Compt. rend. (1893) 117, 679. — [2]) S. S. 106. — [3]) Compt. rend. (1893) 17, 679. — [4]) D. P. 74537 vom 17. 8. 1893; 77896 vom 19. 1. 1894; E. P. 15577/1893. — [5]) Ann. (1856) 199, 314; vgl. a. Buff (1857) 1, 101. — [6]) N. Cimento (1880) [3] 8. 278; (1881) 10, 274; Wied. Beibl. 5, 201; 6, 117.

Oxyd weiter zu Metall reducirt. Reines Chrom erhält als schön glänzenden Ueberzug E. Placet[1]) aus Chromalaunlösungen, die schwach schwefelsauer sind oder Alkalisulfat enthalten. Zuweilen entstehen tannenzweigähnliche Krystallgruppen. Zu der zum fünften Theile gesättigten Lösung von Chromsalz in Wasser können nach E. Placet und J. Bonnet[2]) allgemein bis zur Sättigung Stoffe hinzugefügt werden, die das Chrom nicht beeinflussen, im Besonderen Alkali- oder Erdalkalisulfate oder -chloride, allein oder im Gemenge mit organischen Substanzen, z. B. Gummi oder Dextrin. Man elektrolysirt das Gemisch warm oder kalt und hält den Chromgehalt des Bades möglichst constant. Auch Cyandoppelsalze[3]) eignen sich.

Elektrolytisch gewonnenes Chrom empfiehlt E. Placet[4]) als Zusatz zu Metallen oder Legirungen, um sie härter und unmagnetisch zu machen und ihren elektrischen Widerstand zu erhöhen. Damit das Chrom bei der Herstellung von Legirungen sich im Augenblicke des Einbringens in das flüssige Metallbad nicht oxydirt, will es The Electro Metallurgical Company Lim.[5]) vorher auf elektrolytischem Wege mit einer Schicht eines anderen Metalls, wie Kupfer, Nickel, Aluminium, Gold oder Silber, überziehen. Auch H. Moissan[6]) will, was gerade nicht neu ist, zur Herstellung von Legirungen mit Eisen und anderen Metallen die schwer schmelzbaren Metalle und Metalloide (wie ausser

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 945. — [2]) D. P. 66099 vom 5. 12. 1890; vgl. a. E. P. 19344/1890; 22854 u. 22856/1891; 6751/1893; A. P. 562114 vom 18. 9. 1894. — [3]) Lum. él. (1892) 44, 329 u. 426. — [4]) E. P. 202 vom 3. 1. 1896. — [5]) D. P. 89348 vom 16. 1. 1896. — [6]) D. P. 82624 vom 9. 11. 1894.

Chrom Molybdän, Wolfram, Uran, Zirkonium, Vanadium, Kobalt, Nickel, Mangan, Titan, Silicium und Bor) zunächst in Legirungen mit Aluminium oder Magnesium überführen. Zur Herstellung von Legirungen des Chroms, Mangans, Aluminiums und Nickels mit Eisen erhitzt J. Heibling[1]) die mit Kohlenstoff oder Aetzkalk gemengten Erze in einem elektrischen Ofen, wobei zweckmässig metallisches Eisen als Kathode dient. Aehnlich verfährt La Société Néo-Metallurgie Marbeau, Chaplet et Co.[2]), indem sie die Oxyde des schwerer schmelzbaren Metalles (Chrom, Molybdän, Wolfram) mit Kohle und dem leichter schmelzbaren Metalle (Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Kupfer, Aluminium) gemengt im elektrischen Ofen schmilzt. Es können auch die Oxyde aller Metalle gemengt und durch elektrisch erhitzte Kohle reducirt werden. Nach W. Borchers[3]) können z. B. Aluminium-Chromlegirungen aus oxydhaltigen Chloridschmelzen hergestellt werden.

In Deutschland liefern die Elektrochemischen Werke zu Bitterfeld seit längerer Zeit technisch reines elektrolytisches Chrom.

Chromamalgam hat H. Moissan[4]) aus Chromchlorürlösung erhalten; J. Férée[5]) durch Elektrolyse einer Lösung von 160 g krystallisirtem Chromchlorid in 100 g concentrirter Salzsäure und 740 g Wasser mit 22 A. und der absoluten Stromdichte 0·273 (Anode Platin, Kathode Quecksilber) ein Chromamalgam $Cr\,Hg_3$, das bei 200 kg Druck per qcm in $Cr\,Hg$ übergeht und beim Erhitzen im Vacuum (nicht über 300°) pyro-

[1]) D. P. 86503 vom 12. 7. 1895. — [2]) E. P. 7847 vom 19. 4. 1895. — [3]) B. 352. — [4]) Compt. rend. (1879) 88, 180. — [5]) Compt. rend. 1895.

phorisches Chrom liefert, das die verschiedensten Gase leicht und heftig absorbirt.

a) Chromoxyde.

Wendet man bei der Chromchlorür-Elektrolyse nicht zu dichte Ströme an, so erhält man nach Bunsen[1]) kein Metall, sondern **Oxydul** und Oxyd. Grünes **Chromoxyd** haben Geuther[2]) und Buff[3]) bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbichromat an der Kathode in Krystallen entstehen sehen. Durch einen Bogen von 30 A. und 55 V. erhitzt, schmilzt Chromoxyd nach H. Moissan[4]) zu einer schwarzen glänzenden warzigen Masse, die hier und da von dunkel gefärbten kleinen harten Krystallen durchsetzt ist, die auf Porzellan einen grünen Strich geben. Aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kalk entsteht durch 1000 A. und 50 V. **Chromit,** $Cr_3 O_2 . 4 Ca O$, in gelben Blättchen, die sich durch Wasser zersetzen, neben einzelnen dunkelgrünen, nicht näher untersuchten Nadeln. Dufeau[5]) erhält durch Erhitzen von 115 g Chromoxyd und 45 g Kalk mit 700 A. und 50 V. grüne durchscheinende Krystalle $Ca O . Cr_2 O_3$ vom specifischen Gewichte 4·8 und dem Härtegrad 6, die der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Auf ähnliche Weise hat er[6]) durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Barium- und Chromoxyd mit einem Bogen von 300 A. und 50 V. im

[1]) Vgl. S. 102. — [2]) Ann. (1856) 99, 314. — [3]) Ann. (1859) 110, 267. — [4]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [5]) Compt. rend. (1895) 121, 689. — [6]) Compt. rend. (1896) 122, 125.

elektrischen Ofen, der mit Bariumoxyd ausgefüttert ist, harte grünschwarze Krystalle von Bariumtetachromit, $Ba\,O\,.\,4\,Cr_2\,O_3$, neben Bariumchromat, das durch Salzsäure aus der Schmelze zu entfernen ist, hergestellt. Dagegen erhält er [1]) aus Magnesia, selbst durch sehr starke Ströme, nur das neutrale Chromit $Mg\,O,\ Cr_2\,O_3$. Geeignet zu seiner Darstellung ist z. B. die zehn Minuten dauernde Einwirkung eines Stromes von 300 A. und 50 V. Nach dem Auskochen der Reactionsmasse mit Salpetersäure bleiben schwarzgrüne, sehr kleine Octaëder zurück, die, zum Unterschiede von den Erdalkalichromiten, gegen Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, wenig beständig sind. Die Entstehung von gelbem **Chromdioxyd** ($Cr\,O_2$?) beobachtete M. Engels [2]) an der Anode bei Elektrolyse einer mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Oxydlösung.

Chromsäure erhält man nach Wöhler [3]) im Anodenraume aus Kaliumchlorochromat, nach Morges [4]) aus Kaliumbichromatlösung. Ein **Chromoxydchromat** (oder Chromsuperoxyd) scheidet sich in dicken goldgelben Krusten an der Anode ab, wenn man nach Geuther [5]) Chromsäurelösung lange elektrolysirt.

Chromat entsteht nach Morges [6]) bei der Elektrolyse von Bichromatlösung secundär an der Kathode. H. Moissan [7]) zerlegt Chromeisenerz unter Zusatz einer dem Sauerstoffgehalte entsprechenden Menge Kohle mit 1000 A. und 60 V. und trägt das so erhaltene Ferrochrom in geschmolzenes Alkalinitrat ein, wobei unlös-

---

[1]) Compt. rend. (1896) 123, 886. — [2]) Chem. Rundsch. 1896, 23. — [3]) Chem. N. (1868) 18, 189. — [4]) Compt. rend. (1878) 87, 15. — [5]) Ann. (1856) 199, 314. — [6]) a. a. O. — [7]) Compt. rend. (1893) 116, 349.

liches Eisenoxyd und lösliches Alkalichromat entsteht. E. F. Smith[1]) streut in geschmolzenes Kaliumhydroxyd, durch das ein Strom geht, Chromeisenstein ein. Zur Herstellung von Bleichromat elektrolysiren S. Z. de Ferranti und J. H. Noad[2]) Ammoniumacetatlösung zwischen Bleiplatten und setzen dann Chromsäure zu. Browne und Chaplin[3]) arbeiten bei Verwendung von Alkaliacetat oder -nitrat als Elektrolyten mit Diaphragma und fällen durch die Alkalihydratlösung aus Chromalaun Oxydhydrat. Durch Lösen in Alkalihydrat und Elektrolyse werden Alkalichromate hergestellt, die zur Fällung der Anfangs erhaltenen Bleilösung dienen. C. Luckow[4]) elektrolysirt eine neutrale $1^1/_2 {}^0/_0$ige Lösung von 80 Th. Natriumchlorat und 20 Th. Natriumchromat zwischen einer Anode aus Weichblei und einer Kathode aus Hartblei mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5$ A. und E = 1·8 V. Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse neutral erhalten und vorsichtig mit Wasser und Chromsäure versetzt.

Bichromat wird bei der Elektrolyse von Chromatlösung an der Anode erhalten; Haeussermann[5]) löst Chromhydroxyd in überschüssiger concentrirter Natronlauge und bringt mit einem 7×12 cm grossen Platinblech als Anode in einen Thoncylinder, während in den mit Wasser gefüllten Kathodenraum ein Eisenblech taucht. J = 2 A., E = Anfangs 12, bald dauernd 5 V. Es entsteht mit $42{}^0/_0$ Nutzeffect Natriumchromat. Davon werden 58 g in $^1/_2$ l Wasser gelöst und in den Anodenraum des obigen Apparates gebracht. Die Spannung fällt bis 6 V. und ver-

---

[1]) Chem. N. (1891) 64, 44. — [2]) Lum. él. (1892) 46, 378. — [3]) A. P. 538998 vom 7. 5. 1895. — [4]) D. P. 91707 vom 4. 12. 1894; vgl. Abth. II, S. 4. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 363.

harrt dann. J=2—3·5 A. Dauer $8^1/_2$ Stunden. Ausbeute an $Na_2\ Cr_2\ O_7 + 2\ HO = 40$ g (theoretisch 50). Die im Fabriksbetriebe durch Auslaugen des gerösteten Gemenges von Chromeisenstein, Kalk und Soda gewonnene Chromatlösung kann, eventuell nach Concentration, direct elektrolysirt werden.

Bei der Elektrolyse von Bichromatlösung, die mit Schwefelsäure versetzt ist, mit Elektroden aus Quecksilber und Silber, erhält man nach Wöhler[1]) Niederschläge von rothen Metallchromaten. Mit anderen Metallen findet nach G. Planté[2]) nur Reduction statt. C. Luckow[3]) erhält Bleibichromat ähnlich wie das Chromat. Nur ist der Elektrolyt stets schwach sauer zu halten. Gelbes Bleichromat, das man auf eine in Wasser als Kathode dienende Platin- oder Zinkplatte bringt, giebt nach Becquerel[4]) rothes basisches Chromat. Ceriumbichromat gewinnt G. Bricout[5]) durch Lösen des Carbonats in Chromsäure und Elektrolyse. Lorenz[6]) erhält durch Elektrolyse von Kalilauge zwischen einer porösen Kupferoxydplatte als Kathode und einer Stange Ferrochrom als Anode mit E = 2 V. **Pyrochromat.**

b) Chromcarbide.

Wird im Kohlentiegel des elektrischen Ofens 10 bis 15 Min. lang Chrom mit einem grossen Ueberschuss an Kohle durch 350 A. und 70 V. erhitzt, so ist nach H. Moissan[7]) der Schmelzklumpen mit stark glänzenden, fettig aussehenden Blättchen des Carbids $Cr_3\ C_2$ erfüllt.

---

[1]) Ann. (1868) 146, 263 u. 375. — [2]) T. 551. — [3]) a. a. O. — [4]) Compt. rend. (1866) 63, 5. — [5]) Lum. él. (1894) 52, 32; vgl. Abth. II, S. 80. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. (1896) 12, 393. — [7]) Compt. rend. (1893) 116, 349; (1894) 119, 185.

Specifisches Gewicht 6·47. Wasser wird selbst bei 100° von der Verbindung nicht zersetzt. Goldglänzende lange Nadeln Cr_4C wurden oft bei der Chromdarstellung an der Oberfläche der Metallstangen oder in Hohlräumen des geschmolzenen Metalls beobachtet.

c) Chromsilicide.

Bei 9 Min. langem Erhitzen von kohlenstofffreiem Chrom und 15% Silicium im Kohlentiegel des elektrischen Ofens mit 900 A. und 50 V. oder bei 10 Min. langem Erhitzen von 200 Th. Chromoxyd, 60 Th. Kieselsäure und 70 Th. Zuckerkohle mit 950 A. und 70 V. erhielt H. Moissan[1]) eine krystallinische Masse (zuweilen Nadeln), die nach dem Behandeln mit kalter concentrirter Flusssäure kleine Prismen von Cr_2Si lieferte, die Quarz und Korund sehr leicht ritzen und im Uebrigen dem Eisensilicid[2]) sehr ähnlich sind. Ein in langen grauen metallglänzenden Nadeln krystallisirendes Silicid $CrSi_2$ konnte G. de Chalmot[3]) aus Chromoxyd, Holzkohle und überschüssiger Kieselsäure im elektrischen Ofen darstellen. Technisch gewinnen Gin und Leleux[3]) ein Chromsilicid, das unter dem Namen Silichromit zur Fabrikation von Mühlsteinen und Polirwerkzeugen empfohlen wird, dadurch, dass sie durch Behandlung von natürlichem Chromeisen, Sand und Kohle im elektrischen Ofen erst ein Gemenge von Chromeisenoxydul und Magnesiumaluminat erzeugen und dieses von Neuem mit Kieselsäure und Kohle schmelzen.

---

[1]) Compt. rend. (1895) 121, 624; Ann. Chim. Phys. (1896) 9, 289. — [2]) Am. Chem. J. (1897) 19, 69. — [3]) Echo; Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. (1897) 45, 174.

29. Molybdän.

Kohlenstoffhaltiges Molybdän will W. Borchers[1]) in den Achtzigerjahren durch Reduction mit elektrisch erhitztem Kohlenstoff erhalten haben. Roh-Molybdän mit etwa 7% Kohlenstoff gewann M. Guichard[2]) durch Erhitzen von Molybdänit mit 900—950 A. und 50—55 V. in einer Kohlenröhre im elektrischen Ofen. Das Verfahren kann vielleicht für die Herstellung von Molybdänstahl technisch bedeutungsvoll werden.

Reines Metall lässt sich nach H. Moissan[3]) darstellen, wenn man ein Gemenge von 300 g Dioxyd, das aus Ammoniummolybdat nach der Methode von Bucholz im Perrot-Ofen gewonnen worden ist, und 30 g Kohle 6 Min. lang mit 800 A. und 60 V. im Kohlentiegel erhitzt, wobei ein völliges Schmelzen zu vermeiden ist, um den Tiegel vor Angriff zu bewahren. Das reine Molybdän hat das specifische Gewicht 9·01, ist so leicht dehnbar wie Eisen und lässt sich feilen, poliren und schmieden. Es ritzt weder Quarz noch Glas. Im Knallgasgebläse verbrennt es, ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und Bleisuper-

---

[1]) B. 353. — [2]) Compt. rend. (1896) 122, 1270. — [3]) Compt. rend. (1893) 116, 1225; (1895) 120, 1320.

oxyd tritt lebhafte Licht- und Wärmeentwickelung auf. Erhitzt man das Metall oder eine seiner Verbindungen mit Phosphorpentachlorid im Reagenzglas, so entstehen röthliche Dämpfe von Molybdänchlorid und -oxychlorid, die sich zu einem dunkelbraunen Ring verdichten. Ist dieser schwer sichtbar, so setze man ihn einige Minuten der Feuchtigkeit aus. Er wird dann in Folge der Bildung des Hydrats tiefblau. Diese Reaction kann zum raschen Nachweise des Molybdäns dienen. Mit Bor und Silicium werden im elektrischen Ofen krystallisirte Verbindungen erhalten, während Phosphor bei der Temperatur des schmelzenden Glases nicht einwirkt. Wird Molybdän mehrere Stunden hindurch bei 1500°, in Kohle eingepackt, erhitzt, so nimmt es etwas Kohlenstoff auf und ritzt dann Glas. Molybdän könnte vielleicht an Stelle von Mangan oder Aluminium dazu dienen, Sauerstoff aus Metallen (z. B. beim Bessemerprocess) zu entfernen.

Gérardin[1]) hat Molybdän neben Alkalimetall bei der Elektrolyse von geschmolzenem Alkalimolybdat, Gahn[2]) bei der von Ammoniummolybdatlösung erhalten.

Elektrolysirt man eine gesättigte, mit dem neunfachen Vol. Wasser verdünnte Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure von 22° Bé. mit $D_{qcm} = 5$ A. mit Quecksilber als Kathode, so erhält man nach J. Férée[3]), ähnlich wie beim Chrom,[4]) ein **Molybdänamalgam**, $MoHg_9$, das durch steigenden Druck erst $MoHg_2$ und dann Mo_2Hg_3 liefert. Durch Erhitzen der Amalgame im Vacuum entsteht pyrophorisches Molybdän.

---

[1]) Compt. rend. (1861) 53, 727. — [2]) Gilb. Ann. (1803) 14, 235. — [3]) Compt. rend. (1896) 122, 733. — [4]) Vgl. Abth. II, S. 105.

Zum **Nachweis** des Molybdäns schlagen E. F. Smith[1]) und E. F. Smith und Hoskinson[2]) vor, aus ammoniakalischen oder schwach sauren 70° warmen Lösungen von Ammoniummolybdat an der Kathode durch einen Strom von 3—4 ccm Knallgas in der Minute schwarzes Sesquioxydhydrat niederzuschlagen und nach dem Waschen mit heissem Wasser, Trocknen und Erhitzen als MoO_3 zu wägen. Nach M. Heidenreich[3]) ist die Methode unbrauchbar.

a) Molybdänhalogenide.

Eine Auflösung von Molybdänsäure in Flusssäure färbt sich nach G. Gore[4]) an der Platin- oder Kohlenkathode indigoblau. W. Hampe[5]) hat die Elektrolyse des Chlorids studirt. Wird eine wässerige Lösung von Molybdänpentachlorid in einem U-Rohre elektrolysirt, so entsteht an der Anode Oxychlorid, das sich mit der unveränderten Lösung zu blauem Molybdänmolybdat verbindet. Dieses fällt zum kleineren Theil nieder und färbt sich allmählich wieder grünlich. Bei längerer Elektrolyse wird die Flüssigkeit um die Anode farblos oder gelblich und enthält nur noch Oxychlorid. An der Kathode tritt Reduction zu Trichlorid ein; in verdünnten Lösungen entsteht ausserdem ein brauner Ueberzug von wasserhaltigem Oxyd. Können sich die beiden Elektrodenflüssigkeiten mischen, so setzt sich auch an der Kathode blauschwarzes Molybdänmolybdat ab. In salzsaurer Lösung von Molybdänpentachlorid bildet sich nur, und zwar sehr schnell,

[1]) Am. Chem. J. (1885) 7, 329. — [2]) Ebenda S. 90. — [3]) Ber. (1896) 29, 1585. — [4]) Quart. J. of Science (1869) 6. 319. — [5]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 4, 23.

Oxychlorid an der Anode und Trichlorid an der Kathode. In alkoholischer Lösung wird in Folge Reduction die Flüssigkeit fast schwarz, und es scheidet sich an der Kathode wenig schwarzes Oxyd ab. Die ätherische Lösung leitet nicht, ebenso wenig die des Dichlorids. Eine alkoholische Lösung des letzteren giebt an der Drahtkathode allmählich einen Ueberzug von schwarzem Oxyd. Eine Lösung des weisslichgelben Oxychlorids $Mo\,O_2\,Cl_2$ in absolutem Alkohol giebt an der Kathode blaues Molybdänmolybdat. Eine wässerige Lösung färbt sich an der Kathode erst grün, dann blau, während ein Theil des Molybdänmolybdats sich abscheidet, der aber durch viel Wasser gelöst werden kann. Bei längerer Wirkung des Stromes wird die Flüssigkeit braunschwarz, in dicken Schichten undurchsichtig, in Folge der Bildung von Trichlorid. Ebenso verhalten sich die wässerigen Lösungen des grünen Oxychlorids $Mo\,O\,Cl_4$ und des violetten $Mo_2\,O_3\,Cl_6$.

b) Molybdänoxyde.[1])

Eine Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure färbt sich nach Grotthus[2]) bei der Elektrolyse an der Kathode blau und lässt an der Anode ein weisses Pulver fallen. L. Schucht[3]) hat bei der Elektrolyse saurer Lösungen keinen Niederschlag erhalten können. Dagegen beobachtete er in ammoniakalischer Lösung an der Kathode farbige Ringe, dann

---

[1]) Vgl. a. oben. — [2]) Ann. Chim. Phys (1806) 58, 10. — [3]) Chem. N. (1883) 47, 209.

einen blauen Niederschlag von Molybdänmolybdat, der schliesslich in grünes Oxyd und schwarzes Oxydul überging. Aus geschmolzener Molybdänsäure erhielt Buff[1]) einen schwarzen Niederschlag, der die Verbindung $Mo\,O_2 + 2\,Mo\,O_3$ enthalten soll und sich beim Anlegen der Poldrähte entzündet und blau wird.

c) Molybdäncarbid.

H. Moissan[2]) gewinnt durch Erhitzen von 250 g Molybdändioxyd und 50 g Kohle mit 800 A. und 50 V. im elektrischen Ofen eine glänzend weisse krystallinische Schmelze, aus der sich längliche Prismen des stabilen Carbids $Mo_2\,C$ vom specifischen Gewicht 8·9 absondern lassen.

d) Molybdänsilicid und -borid.

Diese Verbindungen sind schon oben bei dem Metall erwähnt worden.

---

[1]) Ann. (1859) 110, 267. — [2]) Compt. rend. (1895) 120, 1320.

30. Wolfram.

Die Elektrolyse wässeriger Sulfosalze hat W. Borchers[1]) keine befriedigenden Resultate gegeben. Die Elektrolyse von Wolframverbindungen, die in geschmolzenen Salzen gelöst sind, dürfte nur für die Fabrikation von Legirungen in Betracht kommen. Aus geschmolzenem Natriumwolframat hat G. Gore[2]) das Metall durch den Strom von 5 Smee-Elementen als schwarzes Pulver erhalten. M. Krieg[3]) stellt erst Chloride her, führt sie in Wolframsäure über und reducirt diese dann. Er formt aus Wolframmineralien und Retortenkohle Bogenlicht-Elektroden und leitet durch sie unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor einen starken Strom. Die Chloride werden mit concentrirter Salzsäure ausgekocht. Man wäscht das zurückbleibende Wolframsäureanhydrid. trocknet es und formt es wieder mit Kohlenpulver zu Elektroden. Diese werden in einem luftdicht verschlossenen Gefässe mit hochgespannter Elektricität behandelt.

Roh-Wolfram lässt sich nach H. Moissan[4]) durch Erhitzen von Wolframsäure mit etwas mehr als zur Reduction nöthiger Kohle im elektrischen Ofen durch 350 A.

---

[1]) B. 354. — [2]) T. 229. — [3]) D. P. 66177 vom 27. 9. 1891. — [4]) Compt. rend. (1893) 16, 1225.

und 70 V. (10 Min.) erhalten. Schmilzt man dieses kohlenstoffhaltige (0·64—6·33%) Metall nochmals mit einem grossen Ueberschuss an Wolframsäure, so erhält man reines Wolfram.

Dieses erfolgt direct,[1]) wenn man von vornherein einen Ueberschuss von Wolframsäure anwendet, also z. B. 100 Th. mit 10 Th. Zuckerkohle 10 Min. lang (bis zum beginnenden Schmelzen des Metalls) mit 900 A. und 50 V. erhitzt.

Reines Wolfram ist unmagnetisch, schmilzt[2]) höher als Chrom und Molybdän und hat das specifische Gewicht 18·7. Weit unter seinem Schmelzpunkt ist es schweissbar. Es lässt sich feilen und ritzt Glas nicht. Im Schmiedeofen $1^1/_2$ Stunden in Holzkohle erhitzt, nimmt es Kohlenstoff auf und ritzt dann Rubin. Geschmolzenes Kaliumchlorat und Bleisuperoxyd greifen das gepulverte Wolfram unter Feuererscheinung an; geschmolzenes Natriumcarbonat löst es langsam, ein Gemenge mit Nitrat schnell. Erhitzt man es mit Silicium und Bor im elektrischen Ofen, so erhält man metallisch aussehende krystallinische Verbindungen, die Rubin leicht ritzen.

Ed. Defacqz[3]) hat Wolframerz (mit 72% $Wo\,O_3$, 1·8% $Si\,O_2$, 8% $Fe\,O$, 16% $Mn\,O$ und 2% $Ca\,O$) zusammen mit 14% Zuckerkohle mit Strömen von 950—1000 A. und 50—60 V. erhitzt. Nach 8 Min. wurde ein schwammiges kohlenstofffreies Metall mit 5% Eisen und

---

[1]) Compt. rend. (1896) 123, 18. — [2]) Riche schmolz Wolfram durch Carburiren in einem von 200 Bunsen-Elementen erzeugten Bogen, Ann. Chim. Phys. (1857) [3] 50, 5; Siemens und Hutington im elektrischen Ofen 1·8% Kohlenstoff enthaltendes Wolfram, Ann. Chim. Phys. (1883) [5] 30, 465. — [3]) Compt. rend. (1896) 123, 1288.

0·5% Mangan, nach 12 Min. ein geschmolzener mangan- und calciumfreier Regulus mit 2·2% Eisen, 0·5% Silicium und 5·1% Kohlenstoff erhalten.

Ein von Poleck und Grützner[1]) untersuchtes Stück Elektrolyt-Wolfram bestand aus einer krystallinischen Grundmasse $Fe_2\, Wo_2\, C_3$ und sehr kleinen Krystallen einer magnetischen Legirung $Fe\, Wo_2$.

Wolframverbindungen.

Erhitzte H. Moissan[2]) bei der Darstellung des Wolframs länger oder verwandte er einen Ueberschuss an Kohle, so erhielt er eisengraues **Carbid** vom specifischen Gewichte 16·06 bei 18°, das Korund tief ritzt und dieselben Reactionen wie das Metall giebt, wenn es auch leichter angreifbar ist.

Das **Silicid** und **Borid** sind schon oben bei dem Metall erwähnt worden.

---

[1]) Ber. (1893) 26, 35. — [2]) a. a. O.

31. Uran.

Aus mineralsauren Lösungen lässt sich das Uran als Metall nicht abscheiden. Aus alkalischen, die mit Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure oder Zucker versetzt waren, hat L. Schucht[1]) kleine Mengen erhalten.

Ebenfalls eine geringe Ausbeute giebt nach W. Hampe[2]) das geschmolzene Tetrachlorid, weil ein secundärer Process, die Bildung einer niedrigeren Chlorstufe, nebenher läuft.

Reines, vollkommen weisses Uran erhält H. Moissan[3]) durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelsalzes $UCl_4 . 2 NaCl$ unter Benutzung von Kohlenelektroden durch einen Strom von 8—10 V. und 50 A. oder durch Erhitzen des Oxyds $U_3 O_8$ im Gemenge mit 8% Zuckerkohle mit einem Strome von 45 V. und 800 A. in einer an einem Ende geschlossenen Kohlenröhre im elektrischen Ofen; 500 g $U_3 O_8$ liefern so in 7—8 Min. etwa 350 g Metall. Wegen der grossen Affinität des Urans zum Stickstoff wird zweckmässig in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff gearbeitet. Verwendet man

---

[1]) Chem. N. (1883) 47, 209. — [2]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 106; vgl. dazu Elettricità 1890, 310. — [3]) Compt. rend. (1896) 122, 1088; kohlenstoffhaltiges Uran wurde schon früher erhalten, Compt. rend. (1892) 115, 1031.

bei der Doppelchloridelektrolyse eine Eisenelektrode, so erhält man silberweisse **Uran-Eisenlegirungen**, die feinkörnig sind und sich leicht feilen lassen.

Ganz reines Uran ist weniger bläulich gefärbt als Eisen. Es lässt sich leicht feilen, ritzt Glas nicht, carburirt sich beim Erhitzen in einem Kohlenmantel mässig und lässt sich härten. Von Eisen ganz freies Uran ist unmagnetisch. Durch 350 A. und 70 V. lässt es sich verflüchtigen.[1]) Lässt man rohes Uran auf Porzellan fallen, oder schüttelt man Stücke davon in einer Glasflasche, so entstehen durch Reibung an der Luft glänzende Funken. Sehr fein gepulvertes Uran zersetzt, ähnlich wie Eisen, Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°. Seine Verwandtschaft zu Sauerstoff und den Halogenen ist grösser als die des Eisens.

Zur **Bestimmung** des Urans wird nach E. F. Smith[2]) die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung des Acetats oder die irgend eines anderen Salzes, der man Alkaliacetat und einige Tropfen freier Essigsäure zugesetzt hat, durch einen Strom, der 2 bis 3 *ccm* Knallgas in der Minute liefert, elektrolysirt. Auf der Kathode scheidet sich gelbes Hydroxyd ab, das sich bei längerer Einwirkung des Stromes in schwarzes Sesquioxydhydrat verwandelt. Ist die Lösung farblos geworden, so wird die Flüssigkeit filtrirt, um noch Spuren des Oxyds aufzufangen. Der Niederschlag wird mit wenig Essigsäure und kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, erwärmt und als U_3O_8

---

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) Am Chem. J. (1885) 7, 329; vgl. a. Luckow, Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 18.

gewogen. So lässt sich das Uran gut von den Alkali- und Erdalkalimetallen trennen. M. Heidenreich[1]) konnte das Uran aus Acetatlösung nicht fällen. A. Classen[2]) elektrolysirt Uranammoniumoxalat und erhält so Uranhydroxyd. Ist die Oxalsäure oxydirt, so kocht er, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt, wäscht mit Wasser und führt durch Erhitzen in $U_3 O_8$ über. So lässt sich Uran auch von Aluminium, Chrom, Beryllium und von allen Metallen trennen, die als solche aus Doppeloxalatlösung niedergeschlagen werden.

Uranverbindungen.

Geschmolzenes **Uranylfluorür** allein oder im Gemenge mit Kaliumfluorid giebt nach G. Gore durch den Strom von 6 Smee-Elementen auf der Kathode schwarze glänzende Krystalle, die kein Uran sind.

Beim Erhitzen von Uransesquioxyd im elektrischen Ofen beobachtete H. Moissan[3]), dass es in schwarze Prismen von **Oxydul** überging.

Erhitzte H. Moissan[4]) grünes Uranoxyd mit 12% Zuckerkohle 8—10 Min. lang im einseitig geschlossenen Kohlenrohr im Wasserstoffstrom mit 900 A. und 50 V., so erhielt er metallisch aussehendes krystallisirtes **Urancarbid** $U_2 C_3$. Bei der Zersetzung mit Wasser entstehen Gase, die aus etwa 80% Methan, 14% Wasserstoff, 6% Aethylen und wenig Acetylen bestehen, sowie

---

[1]) Ber. (1896) 29, 1585. — [2]) Quant. Anal. d. Elektrolyse (1897) 4. Aufl., S. 164. — [3]) Compt. rend. (1892) 115, 1031. — [4]) Compt. rend. (1896) 122, 274.

flüssige und feste Kohlenwasserstoffe und harzige Substanzen. Ein etwas stickstoffhaltiges (0·2—0·4%) Carbid, das früher[1]) direct im Kohlentiegel dargestellt worden war, ist wismuthähnlich gefärbt, krystallinisch und hat bei 18° das specifische Gewicht 11·28. Es ritzt Glas und Bergkrystall, nicht aber Korund. Mit einem harten Körper geschlagen, giebt es wie Uran glänzende Funken. Beim Pulvern im Achatmörser fängt es Feuer.

---

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 347.

32. Mangan.

H. Moissan[1]) konnte 400 g Mangan durch 380 A. und 80 V. in 6 Min. bis auf einen kleinen Regulus von Carbid vollständig verdampfen.

Aus concentrirter Manganochloridlösung hat H. Moissan[2]) durch den Strom von 20 Bunsen-Elementen ein in Nadeln krystallisirtes **Amalgam** mit etwa 4% Mangan herstellen können. Aehnlich erhielt O. Prelinger[3]) ein Amalgam $Mn_2 Hg_5$.

a) Manganoxyde.

Durch einen Bogen von 30 A. und 55 V. wird Mangandioxyd nach H. Moissan[4]) flüssig, lässt unter Aufwallen Sauerstoff entweichen und giebt **Oxydul**, das sich in den Kalk des Ofens einsaugt unter Bildung einer dunkelbraun gefärbten krystallisirten Masse, die wahrscheinlich aus einer Doppelverbindung beider Oxyde besteht.

Wird Wasser, das Uebermangansäure enthält, elektrolysirt, so entsteht **Oxydhydrat**,[5]) das sich bei

---

1) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — 2) Compt. rend. (1879) 88, 180. — 3) Wien. Monatsh. (1893) 14, 353. — 4) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — 5) W. 556.

Gegenwart von Schwefelsäure in dieser löst. Auch M. Buff[1]) hat bei der Elektrolyse von sehr verdünnter Chlorürlösung neben Metall und Oxyd ein Hydrat erhalten.

Lösungen von Manganoxydulsalzen geben bei der Elektrolyse an der Anode **Mangansuperoxyd**, das nach Böttger[2]) Newton'sche Farbenringe bilden kann. Aus Lösungen von Manganonitrat (1:10) und Manganoacetat (1:24) erhalten Wernicke[3]) und Luckow[4]) das Hydrat $Mn\,O_2, H_2O$ vom specifischen Gewichte 2·564 bis 2·596 bei Verwendung des Stromes von 2 Daniell-Elementen, während dichtere Ströme sauerstoffärmere Verbindungen liefern.

Kaliumpermanganat erhält R. Lorenz[5]) leicht und glatt durch Elektrolyse von Kalilauge zwischen einer porösen Kupferoxydplatte als Kathode und Mangan oder manganhaltiger Legirung als Anode. Die Spannung muss mindestens 1·5 V. betragen, wird aber zweckmässig zu 2 V. oder mehr genommen. Manganate führt die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering[6]) durch Elektrolyse der Lösungen mit oder ohne Diaphragma in Permanganate über unter gleichzeitiger Gewinnung des Metallhydroxyds.

b) Mangancarbid.

Das von H. Moissan[7]) aus 50 Th. Zuckerkohle und 200 Th. Manganoxydoxydul im einseitig verschlossenen

[1]) Arch. ph. nat. (1856) 34, 204. — [2]) Pogg. Ann. (1840) 50, 45. — [3]) Pogg. Ann. (1870) 141, 109. — [4]) Dingl. (1865) 178, 47. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. (1896) 12, 398. — [6]) D. P. 28782 vom 7. 3. 1884. — [7]) Compt. rend. (1896) 122, 421.

Kohlenrohre mit 350 A. und 50 V. in 5 Min. (mit 600 A. und 50 V. sofort) erhaltene Mangancarbid $Mn_3 C$ vom specifischen Gewichte 6·89 bei 17° liefert bei der Zersetzung mit Wasser nahezu gleiche Theile Methan und Wasserstoff. Nach Maumené[1]) hat das Mangancarbid nicht die obige Zusammensetzung.

c) Mangansilicid.

Vigoureux[2]) erhält durch Erhitzen eines Gemenges von Mangan und Silicium oder von Manganoxyd, Kieselsäure und Zuckerkohle im elektrischen Ofen ein unreines Mangancarbid. Das reine, aus Silicium und Manganoxyd im Wasserstoffstrome gewonnene, hat die Formel $Mn_2 Si$ und bei 15° das specifische Gewicht 6·6, ist metallglänzend, stahlgrau, sehr hart und spröde und kann in schönen Krystallen erhalten werden. Es ist unveränderlich an der Luft, zersetzt Wasser erst bei Rothgluth, wird aber von Säuren verhältnissmässig leicht angegriffen.

---

[1]) Soc. chim. de Paris; Chem.-Ztg. (1896) 20, 345. — [2]) Compt. rend. (1895) 121, 771.

33. Eisen.

Durch 350 A. und 70 V. lässt sich Eisen nach H. Moissan[1]) verflüchtigen; Versuchsdauer 7 Min. Ein Theil geht dabei in Oxydoxydul über.

Eisenamalgame mit 0·143 bis 127·6 Th. Eisen auf 100 Th. Quecksilber hat Joule (1860) durch Elektrolyse von Ferrosulfat- und Ferrochloridlösungen mit 1 Daniell-Element erhalten. Auch H. Moissan[2]) und Krouchkoll (1884) stellten Amalgame her.

a) Eisenhydrür.

Die Elektrolyse einer Lösung von Ferroammoniumchlorid gab Cailletet[3]) an der Kathode glänzende Warzen ($Fe_{13}H_2$) (?), die im Vacuum 240—250 Vol. Wasserstoff entwickelten. Aus sehr concentrirter und möglichst neutraler Ferrosulfatlösung hat Grotthus[4]) ein stark glänzendes, besser als Eisen leitendes Hydrür an der Kathode erhalten, das sein 13faches Vol. Wasserstoff enthielt.

---

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [2]) Compt. rend. (1879) 88, 180. — [3]) T. 449. — [4]) Ann. Chim. Phys. (1806) 58, 10.

b) Eisenchlorür.

Nach H. Buff[1]) wird Eisenchlorid in concentrirter Lösung an der Kathode zu Chlorür reducirt, während in mindestens auf das 150fache verdünnten Lösungen nur Eisenoxyd entsteht. W. Hampe[2]) macht darauf aufmerksam, dass zur Chlorürbildung die Stromdichte klein sein müsse. Ferrochlorid entsteht auch noch in Lösungen, die nur 0·3 g Eisen im Liter enthalten. Nur der obere Theil der Kathode überzieht sich in verdünnten Lösungen nach einiger Zeit mit Eisenhydroxyd, das sich in der Flüssigkeit Anfangs unter Rothfärbung zu einem basischen Salze löst. Endlich verschwindet in der Nähe der Kathode alles Eisenoxyd aus der Flüssigkeit; sie erscheint farblos, und der Durchgang des Stromes hört fast gänzlich auf. Auch in concentrirten Lösungen bildet sich um die Kathode basisches Eisenchlorid, die Ausscheidung von Hydroxyd findet nicht oder erst sehr viel später statt. Wird basisches Eisenchlorid elektrolysirt, so scheidet sich sehr bald Hydroxyd ab; stets erhält man aber auch hier Chlorür und etwas metallisches Eisen.

b) Eisenoxyde.[3])

Aus einer (unreinen!) Lösung von colloïdem **Eisenoxyd** hat Becquerel[4]) an der Kathode gallertartiges erhalten. Sehr verdünnte Lösungen von Ferrisulfat und basischem Ferrichlorid geben nach H. Buff[5]) an der

[1]) Ann. (1855) 94, 22. — [2]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 172. — [3]) S. a. oben. — [4]) Compt. rend. (1863) 56, 237. — [5]) a. a. O.

Kathode Ferrihydroxyd. Eisenoxyd schmilzt nach H. Moissan[1]) im elektrischen Ofen schnell, verliert Sauerstoff und giebt magnetisches Oxydoxydul, theils in flüssigem, theils in krystallisirtem Zustande. Dieses bildet wie Chromoxyd mit Kalk leicht gut krystallisirende Verbindungen. Wird Kalilauge (1:4) mit Diaphragma unter Verwendung einer Anode aus Gusseisen oder englischem Roheissen elektrolysirt, so färbt sich der Anodenraum nach Poggendorff[2]) unter Bildung von **eisensaurem Kalium** dunkelroth. Am einfachsten erhält man das Salz, wenn man im Grove-Elemente die Schwefelsäure durch concentrirte Kalilauge, das Zink durch Eisen ersetzt und kurz schliesst.

c) Eisen und Schwefel.

Eisensulfid hat Becquerel[3]) krystallisirt erhalten. Verschiedene Eisensulfide werden nach Meidinger[4]) gelöst, wenn man sie als Anode bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure verwendet, andere nicht. M. M. Tichwinsky[5]) hat beim Durchleiten eines Stromes durch Ferrosulfatlösung zwischen Eisenelektroden die Bildung des löslichen basischen Salzes $Fe\,SO_4 . Fe\,O$ beobachtet, das sich in Lösung bei Luftzutritt in $Fe\,SO_4$ und $Fe\,(OH)_2$ spaltet. Ferrosulfatlösung geht nach Grotthus[6]) bei der Elektrolyse an der Anode in **Ferrisulfat** über. Nach D. Tommasi[7]) entsteht aus con-

[1]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [2]) Pogg. Ann. (1841) 54, 373. — [3]) Mém. de l'Acad. (1830) 9, 575; (1831) 10, 239 u. 271. — [4]) Vgl. Abth. I, S. 109. — [5]) Russ. phys.-chem. Ges. vom 8/20. 4. 1893; Chem.-Ztg. (1893) 17, 688; J. Chem. Soc. (1894) Abstr. II, 140. — [6]) Ann. Chim. Phys. (1806) 58, 10. — [7]) T. 604.

centrirter Lösung ein basisches Oxydsalz. Hermite und Dubosc[1]) versetzen die Eisenvitriollösung mit etwas Eisenchlorür und Magnesiumchlorid (auch Calcium-Kalium-, Natrium-, Vanadiumchlorid). Es entsteht Magnesiumoxychlorid, das das Ferrosulfat oxydirt. Durch Zusatz von Schwefelsäure entsteht **Persulfat.** Je nach der kürzeren oder längeren Einwirkung des Stroms erhält man die in der Färberei als Rost, Sulfonitrat oder Perusulfat bekannten Beizen. Die Elektroden aus Eisen ruhen auf Kupfer einerseits, auf Eisen und Platin andererseits. Berzelius und Hisinger haben Ferrisulfat bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfatlösung mit Eisenelektroden erhalten.

d) Eisencarbid.

Aus angelassenem Stahlblech ist schon früher ein Eisencarbid isolirt worden, dem die Formel $Fe_3 C$ zukommen sollte. Dass dieses thatsächlich der Fall ist, hat Campbell[2]) durch genaue Untersuchungen nachgewiesen. Er hängte 12 Platten aus angelassenem Stahle von je 150 mm Länge, 15 mm Breite und 6 mm Dicke an einem Ringe als Anoden in verdünnte Salzsäure (1 Vol. vom specifischen Gewichte 1·20 auf 12 Vol. Wasser), brachte in die Mitte des Ringes eine poröse Zelle mit einem Platincylinder als Kathode und elektrolysirte mit 1 A. In der mit Wasser, Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschenen, von den Anoden abgebürsteten Masse wurden 6·646 bis 6·255% Kohlenstoff gefunden, während die

---

[1]) E. P. 10281/1892. — [2]) Am. Chem. J. (1896) 18, 837.

obige Formel 6·67% verlangt. Bei der Lösung des Carbids, z. B. in heisser mässig concentrirter Salzsäure, entstehen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe $Cn\,H_{2n}$ und $Cn\,H_{2n+2}$. Dasselbe Carbid hat H. Moissan[1]) erhalten, indem er 500 g schwedisches Eisen in einem Kohlentiegel 3 Min. lang im Ofen mit 900 A. und 60 V. erhitzte (bei fallender Temperatur zersetzt sich das Carbid wieder progressiv) und dann durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abkühlte. Die krystallinische Masse wird von Eisen befreit, indem man sie als Anode in 7%iger Salzsäure 24 St. lang einer Kohlenkathode gegenüberstellt oder auf andere Weise. Lässt man die Masse dann 2 St. in möglichst wasserfreier rauchender Salpetersäure, der etwas Kaliumchlorat zugesetzt werden kann, oder in 35° warmer 10%iger Chromsäurelösung, so werden freier Kohlenstoff und in Aether unlösliche Kohlenwasserstoffe entfernt. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und dem Trocknen im Kohlensäurestrome bei 100° erhält man glänzendweisse voluminöse Krystalle vom specifischen Gewicht 7·07 bei 16°. Das Carbid wird von feuchter, kohlensäurehaltiger Luft schnell zersetzt. Feingepulvert entzündet es sich an der Luft schon unter 150°. Gegen reines Wasser, sowie gesättigte Lösungen von Natrium- und Magnesiumchlorid ist es auch bei 150° indifferent.

e) Eisensilicide.

Eisensilicide mit 23 bis 46% Silicium stellte G. de Chalmot[2]) durch Zusammenschmelzen von Eisenfeil-

[1]) Compt. rend. (1897) 124, 716. — [2]) Am. Chem. J. (1896) 18, 319.

spänen, Holzkohlenpulver und Sand im elektrischen Ofen dar. Aus den niedrigerprocentigen lassen sich Krystalle von $Fe_3 Si_2$[1]) isoliren. Die höherprocentigen können als Gemenge von $Fe_3 Si_2$ und $Fe Si_2$ angesehen werden. Letzteres existirt, in Uebereinstimmung mit den Resultaten Hahn's[2]), thatsächlich.[3]) Es bildet graue metallische Krystalle, ist namentlich in concentrirter Flusssäure vollkommen löslich, aber weniger als die siliciumärmeren Eisensilicide. Durch 4 Min. langes Erhitzen von 400 g weichem Eisen und 40 g krystallinischem Silicium mit 900 A. und 50 V. oder von Eisenoxyd mit Silicium hat H. Moissan[4]) das Silicid $Fe_2 Si$ erhalten. Es bildet kleine glänzende metallisch aussehende Prismen vom specifischen Gewicht 7·00 bei 22° und ist magnetisch. Sein Schmelzpunkt liegt tiefer als der des Eisens und höher als der des kohlenstoffhaltigen Roheisens. Wässerige Flusssäure zersetzt es vollständig.

f) Eisenborid.

Boreisen mit einem Borgehalte bis zu 20% kann man im Koksofen herstellen. Bei grösserem Borgehalte muss man im elektrischen Ofen arbeiten. H. Moissan[5]) empfiehlt, Stücke von gutem weichen Eisen in einem mit Bor ausgekleideten Kohlentiegel nur 5—6 Min. lang mit 300 A. und 60 V. zu erhitzen, da sonst auch Boro-

---

[1]) Vgl. Am. Chem. J. (1895) 17, 923. — [2]) Ann. (1864) 129, 57. — [3]) Am. Chem. J. (1897) 19, 118. — [4]) Compt. rend. (1895) 121, 621; Ann. Chim. Phys. (1896) 9, 289. — [5]) Compt. rend. (1895) 120, 130.

carbid entsteht. Nach dem Behandeln mit Salzsäure, die mit dem 2—3fachen Vol. Wasser verdünnt ist, bleibt Eisenborid zurück. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether erhält man mehrere Millimeter lange glänzende graugelbe Krystalle des Borids *FeB* vom specifischen Gewicht 7·15, die sich an feuchter Luft bald mit einer ockergelben Schicht bedecken. Das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure.

---

34. Kobalt.

Teigiges **Kobaltamalgam** hat H. Moissan[1]) durch Elektrolyse der concentrirten Chlorürlösung erhalten.

a) Kobaltoxyde.

Kobaltoxydul schmilzt nach H. Moissan[2]) im elektrischen Ofen sehr rasch und giebt rosagefärbte Krystalle.

Durch Erhitzen von 1 Th. Magnesia und 2 Th. Kobaltsesquioxyd mit 300 A. und 70 V. im elektrischen Ofen erhielt E. Dufau[3]) das krystallinische, tief granatrothe **Magnesiumkobaltit** $MgCoO_3$.

Kobaltsalzlösungen geben nach Fischer[4]) bei grossen Stromdichten **Superoxyd** an der Anode. Seine Menge ist nach Coehn[5]) ziemlich unabhängig von der Concentration, wächst aber mit dem Wachsen der Anoden zu einem Maximum, sobald aller Sauerstoff verbraucht wird. Durch den Strom von 2 Daniell-Elementen erhielt Wernicke[6]) aus Lösungen von Kobalto-Kalium-

[1]) Compt. rend. (1879) 88, 180. — [2]) Compt. rend. (1892) 115, 1034. — [3]) Compt. rend. (1896) 123, 239. — [4]) Kastner's Arch. (1829) 16, 219. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 497; Dissert., Erlangen 1888. — [6]) Pogg. Ann. (1870) 141, 109.

tartrat schwarzes Kobaltihydroxyd $Co_2 O_3, 2H_2 O$ vom specifischen Gewicht 2·483. Bei dichteren Strömen entstehen sauerstoffärmere Verbindungen.

Bei der Elektrolyse von destillirtem Wasser erhält man an Kobaltanoden gegenüber Platinkathoden erst gelatineartiges gefärbtes Oxydhydrat, das sich dann zu dunklem Superoxyd oxydirt, schliesslich aber wieder, vielleicht durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds, zu dem Oxydhydrat reducirt wird.

b) Kobaltsalze.

H. Marshall[1]) hat bei der Elektrolyse von Kobaltosulfatlösungen mit Diaphragma oder ohne dieses bei Gegenwart von Kupfer- und Kaliumsulfat den Uebergang der Farbe in graugrün beobachtet. Durch stärkere Ströme konnten aus kalium- oder ammoniumsulfathaltigen Lösungen, denen freie Schwefelsäure zugefügt war, Octaëder von **Kobaltkalium-** oder **Kobaltammoniumalaun** erhalten werden. Kleine dünne seidenartig glänzende blaue Nadeln von **Kobaltisulfat** von annähernd der Zusammensetzung $Co_2 (SO_4)_3 + 18 H_2 O$, die in Luft und Wasser wenig beständig sind, sich aber unzersetzt in verdünnter Schwefelsäure lösen, wurden bei der Elektrolyse der gut mit Wasser gekühlten Kobaltosulfatlösung erhalten. Aus Kobaltisulfat oder dessen schwefelsaurer Lösung, durch die ein Strom geschickt wird, können durch Zusatz von festem Kalium- oder Ammoniumsulfat die obigen Alaune gewonnen werden, von denen der Ammoniakalaun tief-

[1]) J. Chem. Soc. (1891) 59, 760.

blau ist. Eine concentrirte Kobaltonitratlösung wird beim Stromdurchgange tief indigblau. Die Färbung geht aber beim Oeffnen des Stroms wieder in Rosa über.

Kobaltioxalate werden im 3. Band beschrieben werden.

c) Kobaltsulfid.

Das Sulfid CoS wird nach A. Mourlot[1]) durch Erhitzen von Kobaltsulfat mit Kohle durch 45 A. und 35 V. ohne Rücksicht auf die Erhitzungsdauer erhalten. Mit 900 A. und 50 V. behandelt, verliert es unter Aufnahme von Kohlenstoff seinen Schwefel bis auf einen sehr geringen, aber sehr fest haftenden Rest.

d) Kobaltcarbide.

Kobaltcarbide mit wechselnden Mengen Kohlenstoft entstehen nach H. Moissan[2]) durch Reduction des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen.

e) Kobaltsilicid.

Durch Erhitzen eines Gemenges von 90% Kobalt und 10% Silicium konnte Vigoureux[3]) im elektrischen Ofen das Silicid Co_2Si darstellen. Es bildet stahlgrüne metallglänzende Krystalle vom specifischen Gewicht 7·1, schmilzt leichter als das Metall und Silicium und ist auch bei sehr hohen Temperaturen beständig. In Fluss-

[1]) Compt. rend. (1897) 124, 768. — [2]) Compt. rend. (1893) 116, 349; vgl. a. (1892) 115, 1031. — [3]) Compt. rend. (1895) 121, 686.

säure und Königswasser ist es leicht löslich. Sauerstoff oxydirt bei Rothgluth.

f) Kobaltborid.

Glänzende magnetische Prismen von Kobaltborid *Co B* erhielt H. Moissan[1]) durch Erhitzen von Kobalt im Gemische mit 10% Bor in einem mit Bor ausgefütterten Kohlentiegel bei 5 Min. langer Einwirkung eines Stromes von 300 A. und 50 V. Specifisches Gewicht 7·24 bei 18°. Kobaltborid ritzt Quarz nur schwierig. Die übrigen Eigenschaften sind ähnlich denen des Eisenborids.[2]) Feuchte Luft zersetzt, namentlich in Gegenwart von Kohlensäure, die Verbindungen.

[1]) Compt. rend. (1896) 122, 424. — [2]) Vgl. Abth. II, S. 131.

35. Nickel.

Bezüglich der Verbindungen des Nickels mit Quecksilber, Sauerstoff, Kohlenstoff, Silicium und Bor kann auf die betreffenden Kobaltverbindungen hingewiesen werden. Das von Wernicke erhaltene Oxydhydrat $Ni_2 O_3, H_2 O$ hat das specifische Gewicht 2·744, das Nickelsilicid 7·2, das Borid 7·39.

Das Magnesiumnickelit ist noch nicht dargestellt worden. Wohl aber hat E. Dufau[1]) auf ähnliche Weise wie Magnesiumkobaltit das wenig beständige **Bariumbinickelit** $Ba O, 2 Ni O_2$ aus einem Gemenge von 85 g Nickelsesquioxyd mit 155 g Bariumoxyd oder 200 g Bariumcarbonat in dem mit Baryt ausgefütterten elektrischen Ofen durch 10 Min. lange Einwirkung eines Stromes von 300 A. und 60 V. erhalten. Das graue Reactionsproduct liefert nach dem Waschen mit kaltem Wasser und mit Alkohol ein aus tiefrothbraunen metallglänzenden Krystallen bestehendes grünliches Pulver. Mangan, Kobalt und Nickel bilden also saure Dioxyde, deren Salze mit basischen Oxyden an Beständigkeit von den Manganiten zu den Nickeliten abnehmen.

---

[1]) Compt. rend. (1896) 123, 495.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Nickelsulfat und Kohle mit 35 A. und 35 V. hat A. Mourlot[1]) ohne Rücksicht auf die Dauer des Versuchs das **Sulfür** $Ni_2 S$ erhalten, das auch aus dem Sulfid $Ni S$ durch 45 A. und 35 V. entsteht. Durch 900 A. und 50 V. wird das Sulfür bis auf eine geringe, aber fest haftende Spur Schwefel zersetzt, während es gleichzeitig Kohlenstoff aufnimmt.

[1]) Compt. rend. (1897) 124, 768.

36. Ruthenium.

Um Ruthenium (auch Iridium, Palladium, Platin etc.) als glänzenden Niederschlag zu erhalten, werden von S. P. Thompson[1]) zu der Lösung von 1 Th. Chlorid 10 bis 40 oder mehr Theile Natriumphosphat, mit oder ohne andere Natrium- oder Ammoniumsalze, in Lösung gefügt. Dann erhitzt man zum Sieden und giebt ein oder mehrere der folgenden Salze zu: Ammoniumchlorid, -carbonat, Natriumbromid, -hyposulfit, -chlorat, -carbonat, -bicarbonat und -hypochlorit, worauf neutralisirt wird.

Aus einer Lösung von Rutheniumhexachlorid erhielt W. Hampe[2]) an der Kathode einen schwarzen Niederschlag des **Hydroxyds** $Ru_2(OH)_6$. Verwendet man Ruthenium als Anode bei der Elektrolyse des Wassers, so oxydirt es sich nach Wöhler[3]). Ist Kalilauge Elektrolyt, so entsteht an der Anode eine gelborangene Färbung von **Kaliumrutheniat**, während sich metallisches Ruthenium an der Kathode abscheidet.[4])

---

[1]) E. P. 8284 vom 9. 6. 1887. — [2]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 172. — [3]) Ann. (1868) 146, 263 u. 375. — [4]) T. 534.

37. Rhodium.

Geschmolzenes natriumchloridhaltiges Rhodiumhexachlorid giebt nach W. Hampe[1]) an der Platindraht-Kathode sehr schnell erhebliche Mengen Metall. ebenso fällt es nach Smee aus der Doppelchloridlösung. Aus einer Lösung von 100 g Rhodiumsulfat, 100 g Ammoniumfluosilicat, 100 g Ammoniumchlorid und 50 g Ammoniumcyanür in 1 l Wasser erhält man[2]) widerstandsfähige Ueberzüge, besonders gut auf Kupfer, schwerer auf Eisen.

Zur **Bestimmung** des Rhodiums verwenden A. Joly und E. Leidié[3]) die schwefelsaure Lösung (auf 0·2356 Rhodium 3·6 Gesammtschwefelsäure). Bei sehr langsamem Arbeiten werden gute Resultate erhalten. So kann das Rhodium von den anderen Platinmetallen geschieden werden. Ist dies nicht nöthig, so ist mehr eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung des Sesquichlorids oder seiner Verbindungen mit den Alkalichloriden, die in 1 l nicht mehr als 4 g Metall enthalten darf, zu empfehlen. Man arbeitet Anfangs mit $J = 0{\cdot}05$ A. bei 50 bis 60° und beendet die Elektrolyse bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 172. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1893) 14, 494. — [3]) Compt. rend. (1891) 112, 793.

peratur mit J = 0·1 A. E. F. Smith[1]) versetzt 10 ccm einer Rhodiumnatriumchloridlösung, die 0·098 g Metall enthält, mit 30 ccm einer Natriumphosphatlösung vom spec. Gew. 1·0358 und 3 ccm Phosphorsäure vom spec. Gew. 1·347, verdünnt auf 180 ccm und elektrolysirt mit einem Strome, der 1·8 ccm Knallgas in der Min. giebt. Dauer 7 Stunden. Anfangs ist die Flüssigkeit tief dunkelpurpurn gefärbt. Das Metall wird mit heissem Wasser gewaschen. Die Trennung vom Iridium gelingt so nicht.

A. Joly und E. Leidié[2]) erhielten aus Rhodiumoxalatlösungen dunkelgrünes **Peroxyd** an der Anode.

---

[1]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 200. — [2]) a. a. O.

38. Palladium.

Palladium kann aus der Lösung des Chlorürs und seiner Alkalidoppelsalze quantitativ gefällt werden. Aus der Lösung des Chlorürs in absolutem Alkohol hat es W. Hampe[1]) erhalten, ebenso bei der Zersetzung des geschmolzenen Salzes. Die neutrale Lösung des Doppelsalzes mit Ammoniumchlorid verwandte Bertrand[2]). Zur Atomgewichtsbestimmung elektrolysirten A. Joly und E. Leidié[3]) das Palladiumkaliumchlorid. Aus der mit Phosphat versetzten Chloridlösung will S. P. Thompson[4]) das Metall abscheiden. Wässrige Palladiumnitratlösung verwandte L. Schucht[5]). Enthält sie überschüssige Salpetersäure oder überschüssiges Natron, so scheidet sich neben dem Metall auch Oxyd ab. G. Gore[6]) hat beobachtet, dass sich eine Palladiumanode bei der Elektrolyse zwar in concentrirter Salpetersäure mit rother Farbe löst, auf der Platinkathode sich aber kein Palladium niederschlägt.

Zur **Bestimmung**, die am besten auf versilberten Platinschalen geschieht, können alle weiter unten beim

---

[1]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 172. — [2]) Compt. rend. (1876) 83, 854. — [3]) Compt. rend. (1893) 116, 146. — [4]) Vgl. Abth. II, S. 139. — [5]) Chem. N. (1883) 47, 209; vgl. a. Berg- u. hüttenm. Ztg. (1880) 39, 121; Zeitschr. anal. Chem. (1883) 22, 242. — [6]) Nature (1883) 27, 326; Proc. Roy. Soc. (1884) 36, 331; Chem. N. (1884) 49, 205.

Platin erwähnten Methoden verwendet werden.[1]) Schnell und vollständig fällt Palladium nach Smith und Keller[2]) auch aus stark ammoniakalischen Lösungen des Palladiumammoniumchlorids mit D_{qdm} = 0·07—0·1 A. Weniger gut soll die Fällung aus Palladiumchlorid und Palladiumkaliumcyanid sein.

Palladiumhydrür bildet sich, wenn man bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser Palladium als Kathode verwendet.[3]) Ausser dem festen soll nach Poggendorff (1869) auch ein lösliches sich bilden, das die Flüssigkeit bräunt.

Verwendet man bei der Wasserelektrolyse Palladium als Anode, so läuft es nach Wöhler[4]) schwarz an. Aus saurer Palladiumnitratlösung erhält man an der Anode rothes **Oxyd**, ebenso aus Kaliumbichromatlösung.

---

[1]) Vgl. a. Wöhler, Ann. (1867) 143, 375. — [2]) Am. Chem. J. (1890) 12, 252. — [3]) Vgl. Abth. I, S. 2. — [4]) Ann. (1868) 146, 263 u. 375.

39. Osmium.

Eine mit wenigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Lösung von Osmiumsäure giebt bei der Elektrolyse nach Smee an der Kathode schwarzes Metall. A. Joly und M. Vèzes[1]) haben es im Kohlensäurestrome in einem geschlossenen Apparate im elektrischen Bogen geschmolzen und so graubläuliche luftbeständige Massen von stark glänzender Oberfläche und krystallinischem Bruche erhalten, die Glas und Quarz, nicht aber Topas ritzten. Spec. Gew. 22·48. Atomgew. 190·3. Atomvol. 8·46.

Aus Osmiumchlorürlösung erhielt W. Hampe[2]) an der Kathode ein schwarzes **Hydroxydul**, das sich in Salzsäure mit rother Farbe löst. Osmium als Anode bei der Wasserelektrolyse liefert nach Wöhler[3]) **Osmiumsäure** $Os\,O_4$. Deren Salz entsteht unter Gelbfärbung der Flüssigkeit, wenn Kalilauge Elektrolyt ist. Aus dieser Lösung scheidet sich an der Kathode Osmium ab.

---

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 577. — [2]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 173. — [3]) Ann. (1868) 146, 263 u. 375.

40. Iridium.

Aus Lösungen von Iridio-Natrium- und -Ammoniumchlorid, sowie des Doppelsulfats mit Ammonium schlägt W. L. Dudley[1]) das Metall, das bei falscher Stromdichte leicht bröcklich wird, nieder. Da Iridiumanoden sich nicht lösen, wird die Zusammensetzung des Bades durch Iridiumhydroxyd $Ir(OH)_4$ constant erhalten, das in Leinwandsäckchen an die Kohlenanode gehängt wird. Aus phosphathaltiger Chloridlösung erhält es S. P. Thompson[2]). Eine Anode von Osmiumiridium löst sich nach Wöhler[3]) bei der Elektrolyse von Natronlauge darin auf.

Zur **Bestimmung** kann nach Schucht[4]) die Abscheidung aus Lösungen, die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert sind, dienen. Aus Lösungen, die Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthalten, fällt Iridium nach E. F. Smith[5]) nicht, sodass es auf diese Weise vom Platin und Palladium getrennt werden kann.

[1]) J. Am. Chem. Soc. (1893) 15, 274. — [2]) Vgl. Abth. II, S. 139. — [3]) Ann. (1868) 146, 263 u. 375. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. (1880) 39, 122. — [5]) Am. Chem. J. (1892) 14, 435.

41. Platin.

Nach Becquerel und E. Becquerel[1]) soll man das Platin aus Chloridlösungen nur cohärent erhalten, wenn die Lösungen ganz neutral und concentrirt sind.[2]) Aus alkoholischer Lösung fällt es nach W. Hampe[3]) schwammförmig. Gubkin[4]) hat es unter Benutzung der Flüssigkeit als Elektrode abgeschieden. Aus Erzen hat es unter Verwendung von Natriumchlorid als Elektrolyt C. Stolp[5]) zu gewinnen versucht. Aus phosphathaltigen Chloridlösungen schlägt es S. P. Thompson[6]) nieder. E. Jordis[7]) setzt den Lösungen Lactate zu.

Nach H. Moissan[8]) schmilzt Platin beim Erhitzen im elektrischen Ofen in wenigen Augenblicken und verflüchtigt sich bald.

Zur **Bestimmung** sind nach Fischer, Classen und Halberstadt[9]), Rüdorff[10]), v. Miller und Kiliani[11]) 60—65° warme Lösungen von Platinchlorid oder Platinkaliumchlorid, denen man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusetzt, gut verwendbar.

[1]) Compt. rend. (1862) 55, 19. — [2]) Vgl. dagegen unten. — [3]) Chem.-Ztg. (1888) 12, 173. — [4]) Wied. Ann. (1887) 32, 114. — [5]) D. P. 41061 vom 12. 11. 1886. — [6]) Vgl. Abth. II, S. 139. — [7]) D. P. 92132 vom 5. 6. 1895. — [8]) Compt. rend. (1893) 116, 1429. — [9]) Ber. (1884) 17, 2477. — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 696. — [11]) Lehrb. d. Analyse.

D_{qdm} = 0·01—0·03 A., E = 1·1—1·7 V. E. F. Smith[1]) schlägt Lösungen vor, die in 150 ccm 0·1144 g metallisches Platin, 30 ccm Natriumphosphatlösung vom specifischen Gewicht 1·0358 und 5 ccm Phosphorsäure vom specifischen Gewicht 1·347 enthalten. D_{qdm} = 0·07 A. Aus diesen fällt Iridium nicht. Luckow[2]) verwendet das Doppelsalz mit Kaliumcyanid. Wahl[3]) löst Platinhydroxyd in Alkalien, Phosphorsäure oder Oxalsäure, Classen und Halberstadt[4]) versetzen die Lösungen mit Kalium- oder Ammoniumoxalat.

Ein **Amalgam**, das auf 43 Th. Platin 100 Th. Quecksilber enthielt, gewann Joule bei der Elektrolyse einer Platinchloridlösung.

Wird bei der Wasserelektrolyse eine Kathode aus Platinmoor oder -schwarz verwendet, so soll sich ein **Hydrür** bilden.

In geschmolzenem Kaliumnitrat erhält man bei der Elektrolyse mit Platinkathode nach Hittorf[5]) eine Blaufärbung; später setzt sich **Platinoxyd** ab.

Platinsilicid Pt_2Si, das weiss, sehr hart und spröde ist, stellte E. Vigoureux[6]) im elektrischen Ofen her

[1]) Am. Chem. J. (1891) 13, 206. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 13. — [3]) J. Frankl. Inst. (1890) 130, 62. — [4]) a. a. O. — [5]) Pogg. Ann. (1847) 72, 481. — [6]) Compt. rend. (1896) 123, 115.

42. Allgemeines über Metallverbindungen.

Metallhydroxyde soll man nach R. Lorenz[1]) zweckmässig so darstellen können, dass man in Kalium- oder Natriumchlorid-, -sulfat- oder -nitratlösung zwischen einer Kathode aus Platin und einer Anode desjenigen Metalls, dessen Hydroxyd man darstellen will, den elektrischen Strom übergehen lässt. (Kaum neu!)

Zur Darstellung von **Metallsulfiden** auf elektrochemischem Wege will R. Lorenz[2]) Alkalisalzlösungen zwischen Schwefelkupfer als Kathode und dem Metall, dessen Schwefelverbindung hergestellt werden soll, als Anode elektrolysiren. Grossen Werth besitzt der Vorschlag sicher nicht.

Zur Erzeugung von **Metallsalzlösungen** auf galvanischem Wege benutzen P. Lloyd et Fils[3]) einen Bottich mit zwei Abtheilungen. In der oberen befinden sich die zu lösenden Metallplatten; die Kohlenplatten stehen in porösen Zellen mit Salpetersäure. Die Stromwärme concentrirt die Lösung, der Wasserdampf concentrirt sich oben am Deckel und verwandelt die Dämpfe der salpetrigen Säure wieder in Salpetersäure. Die nicht condensirten Dämpfe der salpetrigen Säure werden in einen Thurm abgesogen und mit Wasser- und Schwefelsäurestrom behandelt.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. (1896) 12, 436. — [2]) Ebenda 442. — [3]) D. P. 48790 vom 13. 2. 1889.

ANHANG.

Abriss der Elektroanalyse.

1. Kupfer.

Die Lösung des Sulfats oder Nitrats (1 g) wird nach C. Luckow[1]) mit Salpetersäure (3—5 Vol.-Proc. vom specifischen Gewicht 1·4; im Maximum 8—10%[2]) versetzt und mit D_{qdm} = 1·0—3·0 A. (E = 2·2—2·5, mindestens aber 1·8 V.) elektrolysirt. Man kann auf 50—60° erwärmen, erhält dann aber nach Classen[3]) die letzten Reste Kupfer nicht gefällt. Dauer 2—3 Stdn Die Reduction einer zu grossen Menge Salpetersäure zu Ammoniak ergiebt braunen Schwamm. Probe auf Ausfällung durch Nachfüllen von Wasser oder mit Kaliumferrocyanid oder nach A. Jaworowsky[4]) noch besser durch ammoniakalische Phenollösung (Blau- oder Grünfärbung). Auswaschen ohne Stromunterbrechung[5]) oder nach Rüdorff[6]) nach Zusatz von Natriumacetat.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [2]) Hampe, Berg- u. hüttenm. Ztg. 21, 220. — [3]) Quant. Anal. durch Elektrolyse, 4. Aufl. (1897) 167. — [4]) Pharm, Zeitschr. Russland (1897) 36, 529. — [5]) Bei schnellem Manipuliren ist auch Stromunterbrechung statthaft, wenn die Lösung nicht allzu sauer ist. — [6]) Ber. (1888) 21, 3050; Zeitschr. anal. Chem. (1892) 31, 5.

Trocknen bei höchstens 100°. Die Gegenwart kleiner Mengen Arsen und Antimon schadet nichts. Grössere Mengen, wie auch Zinn, Wismuth, Silber und Quecksilber verunreinigen den Kupferniederschlag. Arsen und Antimon kann man aus ihm, nach Angaben der Mansfeld'schen Hüttendirection, durch Glühen verflüchtigen. Das Kupferoxyd wird gelöst und von Neuem elektrolysirt. Auch grössere Mengen Eisen dürfen nach Schröder[1]) nicht zugegen sein, da die zwischen Eisenoxydsalz und Kupfer eintretende Secundärreaction letzteres löst. Anwesenheit von Chloriden[2]) verursacht Schwammbildung.

Ganz ähnlich wie aus salpetersaurer kann Kupfer nach W. Gibbs[3]) und C. Luckow[4]) auch aus schwefelsaurer Lösung gefällt werden. Bei Zusatz von 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure kann $D_{qdm} = 1{\cdot}5$ A. sein; $E = 2{\cdot}5$—3 V. Die Beschaffenheit des abgeschiedenen Kupfers soll nach C. Engels[5]) besser werden, wenn man 2 ccm concentrirte Schwefelsäure und ½ g Hydroxylaminsulfat zur Lösung fügt und mit $D_{qdm} = 0{\cdot}08$ bis 0·18 A. arbeitet oder nach Zusatz von 10—15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 1 g Hydroxylaminsulfat $D_{qdm} = 1$ A. verwendet. Dauer im letzteren Falle 1½—2 Stdn. Noch besser wirkt Harnstoff. Das Kupfer enthält etwas Kohlenstoff und von der Anode Platin, dessen Gewicht nach dem Lösen des Kupfers von dem des letzteren abgezogen werden muss. Zusatz von Alkohol zur schwefelsauren Lösung, wie beim Oettel'schen Kupfervoltameter, giebt auch gute Resultate.

---

[1]) Cl. 167. — [2]) Vgl. weiter unten. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. (1864) 3, 331. — [4]) Dingl. (1865) 177. — [5]) Cl. 171.

Aus ammoniakalischen Lösungen haben Luckow und Drossbach[1]) das Kupfer zu fällen gesucht. Man erhält aber, namentlich bei einigermassen hohen Stromdichten, nur bei Gegenwart von Ammoniumnitrat gute Resultate. Dieses hat schon Le Roy W. Mc Cay[2]) in den Lösungen gehabt. Nach F. Oettel[3]) setzt man 4 g Ammoniumnitrat hinzu. E = 2, zu Schluss = 3 V. Dann erhält man aus schwach ammoniakalischen Lösungen auch mit D_{qdm} = 0·07—0·27 A. quantitative Abscheidungen. Bei Mangel an Ammoniumnitrat und bei Gegenwart grosser Mengen freien Ammoniaks zeigen die Niederschläge die Tendenz, schwammig zu werden. Die grösste Concentration der Lösung ist 0·8 g Kupfer auf 100 ccm bei Anwendung einer drahtförmigen positiven Elektrode. Die Gegenwart von Chlor, Zink, Arsen und wenig Antimon ist ohne schädlichen Einfluss; bei Anwesenheit von Blei, Wismuth, Quecksilber, Cadmium und Nickel fallen die Bestimmungen etwas zu hoch aus. Nach F. Rüdorff[4]) und dem Münchener Laboratorium wird zu der Lösung, die bis 0·5 g Kupfer als Chlorid enthält, Ammoniak bis zur Lösung des zuerst entstandenen Niederschlags und dann noch ein Ueberschuss von 20—25 ccm von 0·96 specifischem Gewicht, sowie 3—4 g Ammoniumnitrat gesetzt und mit D_{qdm} = 2 A. elektrolysirt. Auswaschen ohne Stromunterbrechung oder nach Ansäuern mit Essigsäure.

Classen und von Reiss[5]), sowie Classen und Bongartz[6]) versetzen mit 4 g Ammoniumoxalat, er-

---

[1]) Chem.-Ztg. (1892) 16, 819. — [2]) Chem.-Ztg. (1890) 14, 509. — [3]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 879; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 142. — [4]) Ber. (1888) 21, 3050. — [5]) Ber. (1881) 14, 1627. — [6]) Ber. (1888) 21, 2898.

wärmen auf 80° und elektrolysiren unter allmählichem tropfenweisen Zusatz einer concentrirten Oxalsäurelösung etwa 2 Stdn. mit $D_{qdm} = 1$ A., $E = 2{\cdot}5$—$3{\cdot}2$ V. Waschen ohne Stromunterbrechung. Nach E. Wagner[1]) erhält man nur dann gute Niederschläge, wenn man mit $D_{qdm} = 0{\cdot}05$ A. beginnt, nach $^1/_2$ Std. auf 0·3 A. geht und 0·4 A. nicht überschreitet.

Luckow[2]) arbeitet in cyankalischer Lösung, die nach Moore[3]) einen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat enthalten sollte. Die 70° warme Lösung wird mit $D_{qdm} = 1$ A. und $E = 4{\cdot}2$ V. elektrolysirt. Dauer $1^1/_2$ Stdn.

E. F. Smith[4]) will eine mit Natriumphosphat und freier Phosphorsäure versetzte Lösung verwenden. Diese giebt indessen nach M. Heidenreich[5]) ($E = 2{\cdot}4$—$3{\cdot}0$ V.) ein Product, das nur zuerst metallisch glänzend ist, dann aber schwammig und dunkelroth wird. Ausserdem dauert die Fällung sehr lange. Dasselbe ist der Fall, wenn man nach Brand[6]) unter Zusatz von Pyrophosphat arbeitet. Warwick[7]) versetzt die Kupferlösungen mit Natriumformiat und Ameisensäure. Von S. C. Schmucker[8]) werden alkalische, von E. F. Smith und F. Muhr[9]) ammoniakalische Tartratlösungen genommen.

Die **Trennung** des Kupfers von **Arsen** gelingt aus schwefelsaurer, weniger gut aus salpetersaurer Lösung,

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 613. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [3]) Chem. N. (1886) 53, 209. — [4]) Am. Chem. J. (1890) 12, 329. — [5]) Ber. (1896) 29, 1585. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 581. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 285. — [8]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 252. — [9]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 488; (1893) 7, 189.

wenn nach Freudenberg[1]) die Spannung 1·9 V. nicht übersteigt. Aus ammoniakalischen Lösungen, die vortheilhaft mit Ammoniumnitrat versetzt sind, fällt nach Le Roy W. Mc Cay[2]), G. P. Drossbach[3]) und F. Oettel[4]) arsenfreies Kupfer bei Verwendung schwacher Ströme ($D_{qdm} = 0{\cdot}067$ A.). Arsen ist am besten als Arsensäure zugegen. Ebenso gute Resultate erhält E. F. Smith[5]) aus cyankalischen Lösungen mit $J = 0{\cdot}025$ A.

Antimon kann wie Arsen in ammoniakalischer Lösung von Kupfer getrennt werden. S. C. Schmucker[6]) schlägt vor, die oxydirte Lösung mit 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak vom specifischen Gew. 0·91 zu versetzen und mit $J = 0{\cdot}08$—$0{\cdot}14$ A. zu elektrolysiren. So gelingt auch die Trennung des Kupfers vom Arsen und Zinn.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 197. — [2]) Chem.-Ztg. (1890) 14, 509. — [3]) Chem.-Ztg. (1892) 16, 819. — [4]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 879. — [5]) Am. Chem. J. (1890) 12, 428. — [6]) J. Am. Chem. Soc. 15, 195; vgl. auch E. F. Smith und D. L. Wallace, J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 189, Zeitschr. anorg. Chem. 4, 278.

2. Silber.

Am besten setzt man nach C. Luckow[1]) zur Lösung von 1 g Silbernitrat überschüssiges (2—3 g) Kaliumcyanid, das sehr rein sein muss und daher nach Eisenberg[2]) am vortheilhaftesten durch Einleiten von Cyanwasserstoff in alkoholische Kaliumhydroxydlösung hergestellt wird. Mit $D_{qdm} = 1$ A. ist beim Erwärmen auf 60° die Elektrolyse in 1 Std. beendet. E = 5·8 V. Die Verwendung mattirter Schalen ist vortheilhaft. Waschen ohne Stromunterbrechung.

Aus Lösungen, die 8—10% freie Salpetersäure enthalten, wird nach C. Luckow[1]) der Niederschlag häufig graubraun und haftet schlecht. Superoxydbildung kann durch Zusatz von Weinsäure oder Milchsäure hintangehalten oder vermieden werden. Nach Fresenius und Bergmann[3]) ist die Schwammbildung nur bei Verwendung verdünnter Lösungen und schwacher Ströme ausgeschlossen. Nach Angaben des Münchener Laboratoriums löst man bis 0·4 g Silber, setzt 3 Vol.-Proc. Sal petersäure vom specifischen Gew. 1·36 zu und elektrolysirt in der Kälte mit $D_{qdm} = 0·2$ A. (E = 2 V.) oder bei 50—60° mit $D_{qdm} = 0·05$ A. Waschen ohne Strom-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 15; vgl. a. Dingl. 178, 43. — [2]) Dissert. Heidelberg 1895. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 324.

unterbrechung. Unlösliche Halogenide kann man nach C. Luckow[1]) direct mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure übergiessen und elektrolysiren. Vortheilhafter ist es, sie in Kaliumcyanidlösung zu lösen.

Aus Silberlösungen, die mit überschüssigem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzt sind, erhält man nach C. Luckow schwammiges Metall und Superoxyd. Deshalb ist der Vorschlag Krutwig's[2]), in ammoniakalischen Lösungen mit überschüssigem Ammoniumsulfat zu arbeiten, mit Vorsicht aufzunehmen. v. Miller und Kiliani[3]) versetzen eine Lösung, die höchstens 0·5 g Silber enthält, mit 20 Vol.-Proc. Ammoniak vom specifischen Gew. 0·96 und 5 g Ammoniumsulfat, erwärmen und elektrolysiren mit $D_{qdm} = 0{\cdot}02$—$0{\cdot}05$ A. $E = 2{\cdot}5$ V. Das Ammoniumsulfat ist nur durch sorgsames Waschen zu entfernen.

Die von E. F. Smith[4]) vorgeschlagene Abscheidung aus ammoniakalischer Phosphatlösung giebt nach M. Heidenreich[5]) sofort Schwamm. Auch die von Brand[6]) angegebene Fällung aus der mit Natriumpyrophosphat versetzten ammoniakalischen Lösung ist nicht empfehlenswerth.

Zur **Trennung** des Silbers vom **Arsen** und **Antimon** ist nach E. F. Smith[7]) die cyankalische Lösung verwendbar, namentlich, wenn sie die Metalloide als Pentoxyde und ausserdem freie Weinsäure enthält. Die Spannung kann nach Freudenberg[8]) bis 2·4 V. betragen. Aus Lösungen, die freie Salpetersäure und Wein-

[1]) Zeitschr. anal. Chem (1880) 19, 15; vgl. a. Dingl. 178, 43. — [2]) Ber. (1882) 15, 1267. — [3]) Lehrbuch. — [4]) Am. Chem. J. (1890) 12, 329. — [5]) Ber. (1896) 29, 1585. — [6]) Ber. (1895) 28, 581. — [7]) Am. Chem. J. (1890) 12, 428. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 197.

säure enthalten, fällt nur dann reines Silber, wenn E nicht über 1·5 V., aus ammoniakalischen ammoniumsulfathaltigen Flüssigkeiten, wenn E nicht über 1·3 V. beträgt.

Aus Lösungen, die neben Silber **Kupfer** enthalten, kann man ersteres bei Gegenwart von 2—3 ccm Salpetersäure auf je 0·5 g Nitrat mit $D_{qdm} = 0{\cdot}1$ A., vortheilhaft unter Erwärmen fällen. Nur darf nach Freudenberg[1]) und Kiliani[2]) E 1·3—1·4 V. nicht übersteigen. Das Kupfer wird dann mit stärkeren Strömen gefällt. Aus cyankalischer erwärmter Lösung fällt nach Smith und Frankel[3]) sowie Smith und Spencer[4]) mit $J = 0{\cdot}1$ A. nur Silber, wobei nach Freudenberg[1]) die Spannung unter 2·4 V. bleiben muss. Durch Verstärkung des Stromes erhält man Kupfer. Nach dieser Methode haben Fr. Rüdorff[5]) und M. Heidenreich[6]) gute Resultate erhalten, letzterer, wenn in 65—75° warmer Lösung mit $D_{qdm} = 0{\cdot}03—0{\cdot}19$ A. und E = 1—1·4 V. gearbeitet wurde. Die von Classen[7]) angegebene Trennungsmethode unter Anwendung der Oxalate ist keine rein elektrolytische und liefert ausserdem nach E. F. Smith und Spencer[4]) silberhaltige Kupferniederschläge.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 197. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, 375. — [3]) Am. Chem. J. (1890) 12, 104. — [4]) J. Am. Chem. Soc. (1894) 16, Nr. 6. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 5. — [6]) Ber. (1896) 29, 1585. — [7]) Cl., 3. Aufl., 124.

3. Gold.

Am besten fällt man nach Luckow[1]), sowie Smith und Moore[2]) aus einer Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanid. Auf 0·1 g Gold werden mindestens 1·5 g Kaliumcyanid zu der Chloridlösung gesetzt. Temperatur 50—60°. $D_{qdm} = 0·1$ A., nach v. Wirkner[3]) = = 0·3—0·85 A. Dauer 12—3 Stdn. Das Gold wird auf der verkupferten oder versilberten Platinschale niedergeschlagen. Man kann auch direct Platin als Kathode verwenden. Dann wird der Goldüberzug durch Umdrehen des Stromes unter Verwendung verdünnter Kaliumcyanidlösung als Elektrolyt oder nach W. Dupré[4]) durch eine erwärmte Lösung von Chromsäureanhydrid in gesättigter Kochsalzlösung entfernt. L. K. Frankel[5]) fällt Gold aus seiner Lösung in Ammoniumsulfocyanid.

Ebenso gute Resultate giebt nach E. F. Smith[6]) die Lösung von Goldsufid in Natriummonosulfid, während die in Ammoniumsulfid nach E. F. Smith und D. L. Wallace[7]) keine quantitativen Fällungen liefert. $D_{qdm} = 0·2$ A. So gelingt auch die Trennung von Arsen, Vanadin, Molybdän und Wolfram.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 14. — [2]) Ber. (1890) 23, 2175. — [3]) Cl. 189. — [4]) Cl. 189. — [5]) J. Frankl. Inst. Febr. 1891. — [6]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 204. — [7]) Ber. (1892) 25, 779.

Brauchbar ist nach Bersoz[1]) auch die Lösung, die Natriumpyrophosphat enthält, und nach E. F. Smith[2]) die mit Natriumphosphat (auf 0·13 g Gold 20 ccm einer Lösung vom specifischen Gew. 1·038) und Phosphorsäure (3 ccm vom specifischen Gew. 1·347) versetzte Lösung. Im letzteren Falle $D_{qdm} = 0{\cdot}08$ A. Dagegen geben die Lösungen der Alkali- und Ammoniumdoppelchloride pulverige Fällungen.

Die **Trennung** des Goldes vom **Arsen** lässt sich nach E. F. Smith und D. L. Wallace[3]) in cyankalischer Lösung ausführen. Das Gold fällt aber nur bei geringen Stromdichten (0 2 A.) arsenfrei. Um die Abscheidung des Goldes nicht zu verzögern, darf die Kaliumcyanidmenge nicht zu gross sein (0·75 g auf je 0·1 g Metall). Ebenso gelingt die Scheidung aus der Lösung des Sulfodoppelsalzes nach E. F. Smith[4]).

Zur Trennung vom **Antimon** wird die Lösung erst mit Weinsäure, dann mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzt. Die Natriumsulfidlösung ist nicht verwendbar.

Lösungen. die Gold und **Kupfer** enthalten, werden nach Kaliumcyanidzusatz mit $D_{qdm} = 0{\cdot}04$—$0{\cdot}08$ A. elektrolysirt.[5])

Vom **Silber** lässt sich Gold weder aus saurer. noch aus cyankalischer Lösung trennen. Einen elektrothermischen Apparat zur Verflüchtigung des Silbers aus Gemischen mit Gold nach der Methode J. W. Richards'[6]) beschreibt W. Borchers[7]).

[1]) Ann. (1847) 65, 164. — [2]) Am. Chem. J. (1891) 13, 206. — [3]) Ber. (1892). 25, 779. — [4]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 204. — [5]) E. F. Smith, Elektroch. Anal., übers. v. M. Ebeling, Berlin 1895, S. 101. — [6]) J. Frankl. Inst.; Berg- u. hüttenm. Ztg. (1896) 55, 273. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 85.

4. Beryllium.

Beryllium wird nach A. Classen[1]) bei der Elektrolyse der kalten Berylliumammoniumoxalatlösung durch das entstehende Ammoniumhydrocarbonat in Lösung gehalten und kann dadurch von Aluminium und Uran, die Oxydhydratniederschläge geben, sowie von allen Metallen getrennt werden, die aus Oxalatlösungen durch den Strom fallen.

[1]) Cl. 161.

5. Zink.

Zur Zinkfällung sind verkupferte oder versilberte Platinschalen zu verwenden, da die Kathode sonst, nach Vortmann[1]) unter Bildung von Platinmohr, angegriffen wird. Auch Nickel- und nach W. Stortenbecker[2]) Silberschalen können benutzt werden.

Aus neutralen Lösungen fällt das Zink oft schwammig. Dies kann durch Zusatz von etwas freier Essigsäure nach Reinhard und Ihle[3]) nicht sicher vermieden werden. Gute Niederschläge erzielt man nach Fr. Rüdorff[4]), wenn ausserdem noch Natriumacetat zugegen ist. Auf 1 g Zinksulfat nimmt man 3 g Natriumacetat und 20 Tropfen Essigsäure. Bei zu wenig Säure tritt Neigung zur Schwammbildung auf. $D_{qdm} = 0{\cdot}25$ A. Die Lösung kann auch auf 50—60° erwärmt werden. Dauer etwa 3 Stdn. Waschen ohne Stromunterbrechung. Riche[5]) versetzt die Zinklösung mit Ammoniak im Ueberschuss und säuert dann mit Essigsäure an. Parrodi nnd Mascazzini[6]) versetzen eine Sulfatlösung, die 0·1—0·25 g Metall enthält, mit 4 ccm Ammoniumacetat- und 20 ccm

---

[1]) Ber. (1891) 24, 2753. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1898) 3, 230. — [3]) J. prakt. Chem. N. F. 24, 193. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 179. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. (1882) 21, 119; vgl. a. ebenda (1878) 17, 208; Compt. rend. (1877) 85, 226. — [6]) Gazz. chim. ital. (1877) 4/5, 222; Ber. 10, 1098.

Citronensäurelösung und elektrolysiren mit $D_{qdm} = 0{\cdot}4$ bis 0·5 A. Die Methode giebt nach E. F. Smith[1]) gute Resultate.

Aus der Lösung der Doppeloxalate fällen Reinhardt und Ihle[2]), sowie A. Classen[3]) das Zink. Nach letzterem werden zu der concentrirten Zinksalzlösung 4 g Kalium- oder Ammoniumoxalat gesetzt, erwärmt und eventuell verdünnt. Während der Elektrolyse, die bei 50—60° mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5$—1 A. (E = 3·5—4·8 V.) erfolgt, wird tropfenweise Weinsäurelösung (3 : 50) zugesetzt. Dauer 2 Stdn. Waschen ohne Stromunterbrechung. v. Miller und Kiliani[4]) schlagen vor, die 0·3 g Zink enthaltende Lösung zu der Lösung von 4 g Kaliumoxalat und 3 g Kaliumsulfat zu geben und bei Zimmertemperatur mit $D_{qdm} = 0{\cdot}3$—0·5 A. (E = 3·9—4·2 V.) zu elektrolysiren. N. Eisenberg[5]) erhielt nach dieser Methode schwammige Niederschläge. Rühren wird empfohlen.

Jordis[6]) löst 1 g Zinksulfat, 2 g Ammoniumsulfat und 6 g Ammoniumoxalat in 150 ccm Wasser, setzt 10 Tropfen Milchsäure hinzu und elektrolysirt bei 50 bis 60° mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5$—1 A., E = 3·8—4·5 V. Dauer 1½ Stdn. Auch Chloride und Nitrate sind verwendbar.

H. H. Nicholson und S. Avery[7]) setzen Ameisensäure zu der Zinklösung und neutralisiren mit Natriumcarbonat. $D_{qdm} = 0{\cdot}044$—0·87 A. Die Methode ist nicht anwendbar, wenn Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, Eisen, Nickel oder Kobalt zugegen sind.

---

[1]) Elektr. Anal. S. 56. — [2]) J. prakt. Chem. N. F. 24, 193. — [3]) Ber. (1881) 14, 1630 (in Gemeinschaft mit v. Reiss); (1894) 27, 2060; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 280; vgl. a. E. Wagner, Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 614. — [4]) Lehrbuch. — [5]) Dissert. Heidelberg 1895. — [6]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 656. — [7]) Am. Chem. J. (1896) 18, 654.

Die von Luckow[1]), Beilstein und Jawein[2]), sowie Millot[3]) vorgeschlagene Doppelcyanidlösung giebt bei allen Stromdichten und Temperaturen gute Resultate. Liegt keine Sulfatlösung vor, so ist die freie Säure durch etwas überschüssiges Natriumhydroxyd abzustumpfen. Bei $D_{qdm} = 1$ A. (E = 5 V.) und 50—60° Dauer $1^1/_2$ Stdn.

Vortmann[4]) versetzt mit 5—6 g Seignettesalz und 2—2·5 g Natriumhydroxyd. $D_{qdm} = 0·4—0·7$ A. Eine mit überschüssiger Natronlauge (2·5—4 g NaOH) versetzte Zinkatlösung schlagen Millot[3]), Kiliani und v. Foregger[5]) vor. Temperatur 40—50°. $D_{qdm} = 0·7$ bis 1·5 A. E = 3·9—4·5 V. Mit Natriumpyrophosphat und Ammoniumcarbonat versetzt Brand[6]). Moore[7]) fällt mit Natriumphosphat, löst nach Zusatz von überschüssigem Ammoniumcarbonat in Kaliumcyanidlösung und elektrolysirt bei 80° mit $D_{qdm} = 1·6$ A.

Als Amalgam fällt C. Luckow[8]) das Zink aus der mit dem gleichen Gewichte Quecksilberchlorid versetzten schwach schwefelsauren Lösung; Vortmann[9]) aus ammoniakalischer Ammoniumtartrat- oder aus Ammoniumoxalatlösung, die Zink und Quecksilber im Verhältniss 1 : 3 enthält.

Die **Trennung** des Zinks vom **Kupfer** ist bei Mengen unter 5% Zink nach E. Wagner[10]) exact nicht durchzuführen. Sonst erfolgt sie in mineralsaurer Lösung, wie beim Kupfer

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [2]) Ber. (1879) 12, 446; Zeitschr. anal. Chem. (1879) 18, 588. — [3]) Bull. soc. chim. (1882) 37, 339. — [4]) Wien. Monatsh. (1893) 14, 546. — [5]) Diss. Bern 1896. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 581. — [7]) Chem. N. (1886) 53, 209. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. (1886) 25, 113. — [9]) Ber. (1891) 24 2753. — [10]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 615.

angegeben. Nach M. Heidenreich[1]) darf die Spannung in Lösungen mit $3\frac{1}{3}$ V.-Proc. Salpetersäure von 1·3 specifischem Gew. höchstens 1·4 V. betragen. Die kupferfreie Lauge wird vor der Zinkbestimmung, wenn nöthig, mit Schwefelsäure eingedampft. A. Classen[2]) will aus der neutralen oder schwach sauren Ammoniumdoppeloxalatlösung mit E = 2 V. das Kupfer fällen. E. F. Smith[3]) schlägt letzteres aus Lösungen, die 0·1 g Kupfer und 0·15 g Zink enthalten, unter Zusatz von 30 ccm Natriumphosphatlösung vom specifischen Gew. 1·038 und 3 ccm Phosphorsäure vom specifischen Gew. 1·347 mit D_{qdm} = 0·06 A. nieder.

Silber wird aus salpetersaurer Lösung mit E = 2·2 V., besser nach E. F. Smith und D. L. Wallace[4]) aus cyankalischer, die auf je 0·2 g Metall 3 g Kaliumcyanid enthält, getrennt. D_{qdm} = 0·03 A. Nach M. Heidenreich[5]) soll D_{qdm} = 0·03—0·08 A., E = 1·9—2·15 V. sein und vortheilhaft auf 67—75° erwärmt werden.

Die Trennung des **Goldes** erfolgt aus cyankalischer Lösung nach der bei der Gold-Kupfertrennung beschriebenen Methode[6]) oder aus der phosphorsauren Phosphatlösung, aus der Zink nicht fällt.

---

[1]) Ber. (1896) 29, 1585; vgl. Smith u. Wallace, J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 183. — [2]) Ber. (1884) 17, 2467. — [3]) Am. Chem. J. (1890) 12, 329; J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 183. — [4]) J. anal. a. appl. Chem. (1892) 6, 87. — [5]) Ber. (1896) 29, 1585. — [6]) Siehe S. 158.

6. Cadmium.

Die Abscheidungen aus Lösungen, die nach v. Miller und Kiliani[1]) auf 0·5 g Cadmiumsulfat 3 g Natriumacetat und etwas freie Essigsäure enthalten, bei 50° mit D_{qdm} = 0·02—0·07 A. ist nach B. Neumann[2]) nicht zu empfehlen. Dagegen erhielt Eliasberg[3]) gute Resultate. Smith[4]) und Luckow[5]) hatten vorher nur mit Natriumacetat versetzte Lösungen vorgeschlagen. Die von Smith[6]) ebenfalls angegebene Fällung aus der Lösung des Oxyds in Essigsäure und bei Gegenwart freier Essigsäure[7]) ist nach M. Heidenreich[8]) für analytische Zwecke unbrauchbar.

Warwick[9]) empfiehlt die Fällung aus Formiatlösung bei Gegenwart freier Ameisensäure.

Silberweisse Niederschläge giebt die auf 0·1 g Cadmium mit 2 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gew. 1·09 versetzte Lösung.[10]) D_{qdm} = 0·5—1 A. E = 2·5 bis 5 V. Temperatur 70—80°. Dauer 3 Stdn. E. F. Smith[11]) empfiehlt Zusatz von Salpetersäure.

---

[1]) Lehrbuch. — [2]) N. 130. — [3]) Cl. 176. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [5]) Am. Chem. J. (1888) 10, 330; Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 342. — [6]) Am. Phil. Soc. Pr. 1878. — [7]) Elektroch. Anal. S. 44. — [8]) Ber. (1896) 29, 1585. [9]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 258. — [10]) Smith-Ebeling, Elektroch. Anal. S. 44, Nr. 129. — [11]) Am. Chem. J. (1880/81) 2, 42.

Gut verwendbar ist die beim Zink beschriebene Methode der Fällung aus saurer Oxalatdoppelsalzlösung nach Classen und v. Reiss[1]). Ebenso giebt eine mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzte Lösung nach Beilstein und Jawein[2]), sowie Smith und Wallace[3]) sehr befriedigende Resultate.

Die von E. F. Smith[4]) vorgeschlagene Abscheidung des Cadmiums aus Lösungen, die auf 0·2 g Metall einen Ueberschuss von Natriumphosphatlösung vom specifischen Gew. 1·0358 und 1·5 ccm Phosphorsäure vom specifischen Gew. 1·347 enthalten, mit $J = 0·06$ A. ist nach M. Heidenreich[5]) unbrauchbar. Dagegen werden gute Niederschläge erhalten, wenn man nach Moore[6]) den durch Natriumpyrophosphat erhaltenen Niederschlag in überschüssigem Ammoniak löst und mit $D_{qdm} = 0·1—0·3$ A. elektrolysirt. Ammoniakalische Tartratlösungen schlagen E. F. Smith und Fr. Muhr[7]) vor.

Als Amalgam fällt Vortmann[8]) das Cadmium ähnlich wie das Zink. Enthält die Lösung des Nitrats oder Sulfats mehr als 0·3 g Metall, so wird sie im Gemenge mit so viel Quecksilberchlorid, dass auf 1 Th. Cadmium 4—5 Th. Quecksilber kommen, mit 3 g Weinsäure und überschüssigem Ammoniak versetzt.

Vom **Arsen** kann man, sobald letzteres als Pentoxyd zugegen ist, das Cadmium nach Smith und Frankel[9]) in cyankalischer Lösung trennen, wenn nach Freudenberg[10]) $E = 2·6$ V. nicht übersteigt. Aus ammoniaka-

---

1) Siehe S. 161. — 2) Ber. (1879) 12, 446. — 3) Ber. (1892) 25, 779. — 4) Am. Chem. J. (1890) 12, 329. — 5) Ber. (1896) 29, 1585. — 6) Chem. N. (1886) 53, 209. — 7) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 488; (1893) 7, 189. — 8) Siehe S. 162. — 9) Am. Chem. J. (1890) 12, 428. — 10) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 116.

lischer Lösung, die Weinsäure und Arsen und **Antimon** als Pentoxyde enthält, fällt nach Schmucker [1]) reines Cadmium, aber schwammig.

Kupfer fällt bei Gegenwart von Cadmium rein aus, wenn nach E. F. Smith [2]) die Lösung 5% Salpetersäure enthält und J = 0·05 A. ist. B. Neumann [3]) erhält auch mit D_{qdm} = 0·8—1 A. gute Resultate. Nach M. Heidenreich [4]) dagegen gelingt die Trennung so nicht, wohl aber bei Gegenwart der schon von E. F. Smith vorgeschlagenen Schwefelsäure (12½ V.-% vom specifischen Gew. 1·09), wenn E nicht über 1·85 V. ist; D_{qdm} = 0·05 bis 0·07 A. Das Cadmium wird in beiden Fällen nach Uebersättigen mit Natronlauge und Zusatz von Kaliumcyanid gefällt.

Aus Lösungen, die auf zusammen 0·4 g Metall 5·5 g Kaliumcyanid enthalten, fällt nach E. F. Smith und L. K. Frankel [5]) durch D_{qdm} = 0·03 A. nur Cadmium. Die Spannung muss dabei nach Freudenberg [6]) weniger als 2·6 V. betragen.

Aus einer Lösung, die 20 ccm Natriumphosphatlösung vom specifischen Gew. 1·0358 und 10 ccm Phosphorsäure vom specifischen Gew. 1·347 enthält, fällt nach E. F. Smith [7]) mit D_{qdm} = 0·01 A. nur Kupfer.

Silber lässt sich aus Gemischen mit Cadmium rein abscheiden aus salpetersaurer Lösung mit E = 2 V. oder aus der 65° warmen cyankalischen Lösung nach Smith und Spencer [8]) mit D_{qdm} = 0·04 A. und E = 1·9 V.

[1]) J. Am. Chem. Soc. 15, 195; vgl. a. S. 153. — [2]) Am. Chem. J. (1880/81) 2, 42. — [3]) N. 168. — [4]) Ber. (1896) 29, 1585. — [5]) Chem. N. (1889) 60, 102. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 116. — [7]) Elektroch. Anal. S. 80. — [8]) J. Am. Chem. Soc. 16, 6.

Die Trennung des **Zinks** vom Cadmium gelingt nach der für Kupfer angegebenen Methode von E. F. Smith und L. K. Frankel[1]. Nach Yver[2]) fällt auch aus der mit Natriumacetat und freier Essigsäure versetzten Lösung nur Cadminm. Dabei darf nach Smith und Knerr[3]) die Verdünnung nicht zu gross sein, muss die Temperatur 70° und D_{qdm} 0·01—0·02 A. betragen. Ebenso verwendbar fanden sie eine mit 3—4 g Natriumtartrat und Weinsäure versetzte Lösung. D_{qdm} = 0·3—0·4 A. Eliasberg[4]) fügt zu der Chloridlösung 8—10 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat und fällt warm mit D_{qdm} = 0·01 A.

Aus einer Lösung, die nur 2 ccm freie Schwefelsäure vom specifischen Gew. 1·09 enthält, fällt nach E. F. Smith[5]) nur Cadmium. B. Neumann[6]) giebt ausserdem 3—4 ccm concentrirte Ammoniumsulfatlösung zu und zersetzt mit D_{qdm} = 0·08 A. und E = 2·8 V. Das Münchener Laboratorium fällt die Sulfatlösungen mit Natronlauge, löst in möglichst wenig Schwefelsäure, scheidet die grösste Menge des Cadmiums mit D_{qdm} = 0·07 A. ab, neutralisirt mit Natronlauge, giebt 3 g Natriumacetat zu und arbeitet bei 45° mit D_{qdm} = 0·03 A. Nach E. F. Smith ist die saure Phosphatlösung[7]) auch zur Trennung des Cadmiums vom Zink zu benutzen.

---

[1]) Siehe S. 166. — [2]) Bull. soc. chim. (1880) 34, 18; Zeitschr. anal. Chem. (1881) 20, 417. — [3]) Am. Chem. J. (1886) 8, 210. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. (1885) 24, 548. — [5]) Elektroch. Anal. S. 84. — [6]) N. 189. — [7]) Siehe S. 165.

7. Quecksilber.

Quecksilber scheidet sich nach Luckow[1], sowie Smith und Knerr[2]) gut aus neutralen Oxydul- oder Oxyd-Nitrat-, -Sulfat- oder -Chloridlösungen aus. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, säuert man nach Clarke[3], Classen und Ludwig[4], Rüdorff[5], sowie Smith und Moyer[6] besser an. Auf 0·5 g Quecksilberchlorid werden 3 ccm Salpetersäure oder 1—2 ccm Schwefelsäure zugesetzt. $D_{qdm} = 1$ A. $E = 3·5—5$ V. Dauer 2 bis 3 Stdn. Die Verwendung mattirter Kathoden ist vortheilhaft. Waschen ohne Stromunterbrechung oder nach Zusatz von Natriumacetat mit Wasser und Trocknen im Exsiccator. Auch mit wenig Salzsäure oder Natriumchlorid versetzte Lösungen sind nach Classen[7] und de la Escosura[8] verwendbar. Auf letztere Art lässt sich auch der Quecksilbergehalt in unlöslichen Verbindungen (z. B. Zinnober) direct bestimmen, wenn man schwache Ströme gebraucht.

Die Fällung aus Natriumsulfidlösungen haben Vortmann[9], de la Escosura[8] und E. F. Smith[10] vor-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [2]) Am. Chem. J. (1886) 8, 206. — [3]) Am. J. Science a. Art. 16, 200. — [4]) Ber. (1888) 19, 324. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 388. — [6]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 252. — [7]) Cl. 187. — [8]) Revista minera 1886. — [9]) Chem.-Ztg. (1881) 5, 390. — [10]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 202.

geschlagen. Auf 0·2 g Quecksilber werden 20 ccm Natriumsulfidlösung vom specifischen Gew. 1·19 zugesetzt. Etwas Natronlauge kann ausserdem zugefügt werden; nothwendig ist der Zusatz bei Trennungen. D_{qdm} = 1 A. Beim Erwärmen auf 50—60° ist E = 3 V.; Dauer 1 Stde. Bei Gegenwart von zu wenig Natriumsulfid setzt sich auf der Anode neben Schwefel Quecksilbersulfid ab.

Cyankalische Lösungen wenden E. F. Smith und L. K. Frankel[1]), E. F. Smith und A. W. Mc Cauley[2]), sowie E. F. Smith und D. L. Wallace[3]) an. D_{qdm} = 0·5 bis 1 A. E = 5·5—6 V. Gewöhnliche Temperatur oder 65—70°. Zinnober lösen W. B. Rising und V. Lenher[4]) in siedender 20%iger Bromwasserstoffsäure, neutralisiren mit Kalilauge, versetzen mit überschüssigem Kaliumcyanid und fällen mit D_{qdm} = 0·025 A. L. K. Frankel[5]) erhält aus Lösungen in Kalium- oder Ammoniumsulfocyanid einen dichten und cohärenten Quecksilberniederschlag.

Vortmann[6]) und Classen[7]) versetzen mit 4—5 g Ammoniumoxalat und elektrolysiren bei gewöhnlicher Temperatur oder 40° mit D_{qdm} = 1 A. E = 5·5 V. Dauer 1½ Stdn.

Mit Ammoniumtartrat gemischte Lösungen verwendet Schmucker[8]).

F. Rüdorff[9]) versetzt mit 5 ccm Salpetersäure, 10 ccm gesättigter Natriumpyrophosphatlösung und 10 ccm Ammoniak oder mit 0·5 g Weinsäure und 10 ccm

[1]) J. Frankl. Inst. 127, 469. — [2]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 489. — [3]) Ber. (1892) 25, 779. — [4]) Chem. N. (1896) 74, 310; J. Am. Chem. Soc. (1896) 18, 96. — [5]) J. Frankl. Inst. Febr. 1891. — [6]) Ber. (1891) 24, 2750. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 280. — [8]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 206. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 5.

Ammoniak vom specifischen Gew. 0·91. $D_{qdm} = 0{\cdot}2$ A. Die erstere Methode ist nur für die Oxydsalze verwendbar.

Zur **Trennung** des Quecksilbers vom **Arsen** können Lösungen gebraucht werden, die freie Salpetersäure (E = 1·8 V.) oder (bei Gegenwart von Arsenpentoxyd) Weinsäure und überschüssiges Ammoniak (E = 1·7 V.) oder Natriumsulfid enthalten. Die beiden ersteren gestatten die Abscheidung des Quecksilbers auch aus Gemischen mit **Antimon.**

Vom **Kupfer** kann man Quecksilber nach E. F. Smith[1]) trennen, wenn man zu der Lösung von je 0·2 g Metall 2 g Kaliumcyanid setzt und mit $D_{qdm} = 0{\cdot}06$ bis 0·08 A. bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 65° elektrolysirt. Damit das Quecksilber kupferfrei fällt, muss nach Freudenberg[2]) E unter 2·5 V. bleiben. Kupfer wird dann durch höhere Spannungen oder aus der schwefelsauren Lösung abgeschieden.

Silber und Quecksilber müssen aus der salpetersauren Lösung zusammen gefällt werden. Das Quecksilber wird dann durch Erhitzen vertrieben.

Aus Gemischen mit **Gold** fällt in cyankalischen Lösungen nach E. F. Smith[3]) nur Quecksilber, wenn E 1·9 V. nicht übersteigt, und die Elektrolyse rechtzeitig unterbrochen wird.

Vom **Zink** wird Quecksilber am besten aus mineralsaurer Lösung getrennt; E = 2·4 V. Ebenfalls verwendbar

---

[1]) J. anal. a. appl. Chem. (1889) 3, 254; (1891) 5, 489; Am. Chem. J. (1889) 11, 264; (1891) 13, 104; Ber. (1891) 24, 2936. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 173. — [3]) Am. Chem. J. (1889) 11, 264 u. 352; (1890) 12, 428; (1891) 13, 417.

ist eine mit Weinsäure und überschüssigem Ammoniak oder mit Kaliumcyanid versetzte Lösung.[1]) In letzterem Falle muss nach M. Heidenreich[2]) $D_{qdm} = 0·03$ bis 0·08 A. und E = 1·65 V. sein.

Ebenso ist die Trennung des Quecksilbers vom **Cadmium** auszuführen. Aus cyankalischer Lösung fällt Quecksilber, wenn nach Freudenberg[3]) E = 1·8 bis 1·9 V. ist.

---

[1]) Vgl. oben die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer. — [2]) Ber. (1896) 29, 1585. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 97.

8. Aluminium.

Aluminium kann aus wässerigen Lösungen nicht quantitativ als Metall abgeschieden werden; es fallen Hydroxyde. A. Classen[1]) elektrolysirt Aluminiumammoniumoxalat in der Lösung eines Ueberschusses von Ammoniumoxalat, kocht nach Oxydation der Oxalsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt, wäscht und glüht.

Die Trennung des **Kupfers** und **Quecksilbers** vom Aluminium erfolgt in mineralsaurer, die des **Zinks** aus der mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung. **Cadmium** wird aus Gemengen mit Aluminium in schwach schwefelsaurer, in phosphorsaurer und in cyankalischer Lösung abgeschieden.

[1]) Cl. 164.

9. Zinn.

Einen gleichmässigen, spiegelblanken und silberglänzenden Zinnüberzug erhält man nach der Methode von C. Engels[1]), die zu empfehlen ist. Zur Lösung des Zinnsalzes setzt man Hydroxylaminsulfat oder -chlorhydrat (0·3–0·5 g auf 1—1·5 g Zinnammoniumchlorid), Ammoniumacetat und Weinsäure (je 2 g), erwärmt auf 60—70° und elektrolysirt mit D_{qdm} = 0·5—1 A. (E = 3·5—6 V.) unter Innehaltung obiger Temperatur. Die Flüssigkeit ist vor Verdunstung zu schützen oder durch Nachgiessen von Wasser auf dem ursprünglichen Volumen zu halten. Dauer 3 Stdn. Arbeitet man mit niedrigerer Stromdichte in der Kälte, so sind die Resultate ebenfalls genau, wenn auch das Aussehen des Zinns nicht so schön ist. Unter diesen Bedingungen braucht man die Zinnsalzlösung auch nur mit Hydroxylaminsulfat zu versetzen. Hydroxylamin und Essigsäure sind ebenfalls brauchbar, aber nicht so zu empfehlen wie Hydroxylamin, Ammoniumacetat und Weinsäure.

A. Classen[2]) scheidet das Zinn aus der Lösung seines Sulfids in Ammoniumpolysulfid ab. Auf 0·5 g Zinn werden 25 ccm zugesetzt. Man fällt bei Zimmer-

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 417. — [2]) Ber. (1884) 17, 2467; (1885) 18, 1104.

temperatur mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5-0{\cdot}7$ A., oder bei 50—60° mit $D_{qdm} = 1-2$ A. In letzterem Falle $E = 3{\cdot}3-4$ V., Dauer 1 Stde. Waschen ohne Stromunterbrechung.

Gute Niederschläge giebt nach A. Classen und v. Reiss[1]) und A. Classen[2]) auch die Lösung in saurem Ammoniumoxalat. Von einer kaltgesättigten Lösung des letzteren werden 20 ccm auf je 0·1 g Zinn zugefügt. $D_{qdm} = 0{\cdot}6$ A.; $E = 3{\cdot}8$ V. Dauer bei Zersetzung von 1 g Zinnammoniumchlorid 8—10 Stdn. Nach dieser Methode erhielt auch Fr. Rüdorff[3]) gute Resultate. Man kann[4]) das Doppelsalz auch mit neutralem Ammoniumoxalat (4 g auf 0·3 g Zinn) bilden, mit Oxalsäure (9—10 g) ansäuern und bei 60—65° elektrolysiren. $D_{qdm} = 1-1{\cdot}5$ A. Dauer 4—4½ Stdn. Waschen ohne Stromunterbrechung. Anstatt Oxalsäure kann auch Essigsäure verwendet werden.

Aus Lösungen mit überschüssiger Natronlauge oder Natronlauge und Kaliumcyanid erhält man mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5-1$ A. ($E = 4$ bis $4{\cdot}5$ V.) bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme krystallinischen Schwamm.

Zur **Trennung** des **Antimons** vom Zinn wird die Lösung von 1 g Brechweinstein und 1 g Zinnammoniumchlorid mit 1—2 g Aetznatron und 50 ccm kaltgesättigter Natriummonosulfidlösung versetzt und bei 70°, besser in der Kälte mit $D_{qdm} = 1-1{\cdot}5$ A. ($E = 0{\cdot}9-1{\cdot}7$ V.) elektrolysirt. Dauer 1½—2 Stdn. Bei zu langer Dauer der Elektrolyse wird das Antimon zinnhaltig. Waschen ohne Stromunterbrechung. Die abgeheberte Zinnlösung wird

---

[1]) Ber. (1881) 14, 1622. — [2]) Ber. (1894) 27, 2060; vgl. a. Bongartz u. Classen, Ber. (1888) 21, 2900. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 196. — [4]) Vgl. a. Heidenreich, Ber. (1895) 28, 1586.

zur Umsetzung des Natrium- in Ammoniumsulfid mit 25—30 g Ammoniumsulfat $^{1}/_{4}$—$^{1}/_{2}$ Stde. gekocht (Braunfärbung. Geruch!). Zinn wird dann bei 60° mit D_{qdm} = 1—2 A. gefällt. Ist dem bei der Analyse erhaltenen Gemenge von Antimon- und Zinnsulfid Schwefel beigemengt, so wird er durch Erwärmen mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt.

Aus Gemengen von Zinnpentoxyd und **Kupfer** lässt sich letzteres in der mit Weinsäure und überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung fällen.[1]) Dasselbe gilt vom **Cadmium** und **Quecksilber**. Letzteres scheidet man auch aus der Natriumsulfidlösung ab[2]) und fällt dann Zinn nach Umwandlung des Natrium- in Ammoniumsulfid.

Zur Bestimmung von Zinn neben **Phosphorsäure** wird nach A. Classen[3]) der aus Zinnphosphat und Zinnoxyd bestehende Niederschlag in Schwefelammonium gelöst und aus der verdünnten Lösung Zinn elektrolytisch gefällt.

---

1) Vgl. S. 153. — 2) Vgl. S. 168. — 3) Cl. 240.

10. Blei.

Unter Verwendung geeigneter Elektrolyten gelingt es zwar, das Blei nur als Metall abzuscheiden; der Niederschlag oxydirt sich aber zu leicht. G. Vortmann[1]) setzt zu der Bleilösung Quecksilberchlorid, Natriumacetat, Kaliumnitrit und etwas Essigsäure und fällt Bleialmagam. Dieses wird rasch mit Wasser. Alkohol und Aether gewaschen und durch Anblasen und im Exsiccator getrocknet. Die Blei-Quecksilberlösung kann auch mit etwas Salpetersäure und Kaliumnitrit oder mit Weinsäure, überschüssiger Natronlauge und Kaliumjodid versetzt werden.

Empfehlenswerther ist die zuerst von C. Luckow[2]) vorgeschlagene Fällung des Bleies als Superoxyd. Die von A. Classen[3]) empfohlenen mattirten Anoden sind glatten vorzuziehen. Chlorid darf nicht zugegen sein. Zu der Lösung von 1 g Bleinitrat werden 20 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·35—1·38 gegeben. Die 60° warme Lösung behandelt man mit $D_{qdm} = 2$ A. $E = 2·1—2·5$ V. Dauer 1 Std. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol wird auf 180° erhitzt, um die Hydrate zu zerstören. Rüdorff[4]) setzt ausser Salpeter-

[1]) Ber. (1891) 24, 2749. — [2]) Dingl. 1865, 177 und 178; Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 215. — [3]) Ber. (1894) 27, 163. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 198.

säure noch Kupfernitrat zu. Bei der Bleibestimmung im Harn müssen nach Weinkart[1]) die organischen Substanzen erst durch Eindampfen mit Salpetersäure zerstört werden.

Auf dieselbe Weise gelingt die **Trennung** des Bleies vom **Antimon**[2]), **Kupfer**, **Gold**, **Zink**, **Cadmium**, **Quecksilber** und **Aluminium**. Die Menge der Salpetersäure braucht nur 8 ccm zu betragen.

Aus einer mit freier Salpetersäure versetzten Lösung von Natriumarseniat und Bleinitrat scheidet sich nach Neumann[3]) neben Bleisuperoxyd metallisches Blei und **Arsen** ab. Ein Theil des letzteren entweicht als Arsenwasserstoff. Bei der Trennung des Bleies vom **Silber** muss man nach C. Luckow[4]) 18% freie Salpetersäure und etwas Oxalsäure in der Lösung haben, wenn kein Silbersuperoxyd fallen soll. Aehnliche Angaben machen Smith und Moyer[5]). M. Heidenreich[6]) erhielt das Silber schwammförmig. Bei der Trennung des Bleies vom **Quecksilber** soll man in schwach saurer Lösung mit $D_{qdm} = 0{\cdot}2 - 0{\cdot}5$ A. arbeiten.

---

[1]) Pharm. Centralh. (1896) 37, 759. — [2]) Eine andere Methode von Neumann u. Nissenson s. Chem.-Ztg. (1895) 19, Nr. 49. — [3]) Chem.-Ztg. (1896) 20, 381. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1890, 345. — [5]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 252. — [6]) Ber. (1896) 29, 1585.

11. Wismuth.

Wismuth wird am besten nach G. Vortmann[1]) als Amalgam bestimmt. Die Lösung von 0·5 g Wismuthoxyd und 2 g Quecksilberoxyd in Salpetersäure, die mit etwas Weinsäure versetzt ist, wird mit $D_{qdm} = 1$ A. ($E = 3·5$ V.) elektrolysirt. Waschen ohne Stromunterbrechung mit Wasser, Alkohol und Aether. Trocknen durch Anblasen und im Exsiccator. Die Lösung der beiden Oxyde in Salzsäure kann auch mit Kaliumjodid oder mit 50 ccm 96%igem Alkohol versetzt werden.

Wenig befriedigende Resultate geben die anderen Methoden. Wieland[2]), sowie Smith und Saltar[3]) arbeiten in schwach salpetersaurer Lösung. $D_{qdm} = 0·05$ bis 1 A. Thomas und Smith[4]), sowie Smith und Knerr[5]) schlagen vor, Lösungen, die 0·15 g Wismuth enthalten, mit 3 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1·09 zu versetzen und mit $D_{qdm} = 0·3$ A. zu elektrolysiren. Dauer 3 Stdn. Saure und alkalische citronensaure Lösungen verwenden Thomas und Smith[4]), Schmucker[6]), sowie Smith und Frankel.[7])

---

[1]) Ber. (1891) 24, 2752. — [2]) Ber. (1884) 17, 1612. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. (1893) 3, 416. — [4]) Am. Chem. J. (1883) 5, 114. — [5]) Am. Chem. J. (1886) 8, 206. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 199. — [7]) Am. Chem. J. (1890) 12, 428.

Aus Lösungen der Doppelsalze mit Kalium- und Ammoniumoxalat, die Classen und v. Reiss[1]), Eliasberg[2]) und G. Vortmann[3]) vorgeschlagen haben, erhält man neben Metall an der Kathode Oxyde an der Anode.

Brand[4]) setzt der etwas sauren Wismuthlösung vier- bis fünfmal so viel Natriumpyrophosphat zu, als zur Bildung des Doppelsalzes nöthig ist, macht mit Ammoniumcarbonat alkalisch und fügt 3—5 g Ammoniumoxalat zu. Die Elektrolyse, die bei 0·25 g Metall 12 Stdn. dauert, wird mit D_{qdm} = 0·01—0·1 A. begonnen und mit D_{qdm} = 0·2—0·3 A. zu Ende geführt. Superoxyd wird nach der Metallabscheidung durch concentrirte Oxalsäurelösung gelöst. Das Wismuth wägt man als Oxyd. Fr. Rüdorff[5]) setzt zu der schwach salpetersauren Lösung, die nicht mehr als 0·1 g Metall enthält, Natriumpyrophosphat bis zur Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlags, dann je 20 ccm gesättigte Kaliumoxalat- und Kaliumsulfatlösung hinzu und arbeitet mit so schwachen Strömen, dass die Ausscheidung erst in 20 Stdn. beendigt ist.

Moore[6]) macht die Wismuthlösung, die zur Verhütung der Bildung eines basischen Salzes mit Weinsäure versetzt ist, durch Ammoniak schwach alkalisch, und säuert dann sehr stark mit glasiger Phosphorsäure an. D_{qdm} Anfangs = 0·03—0·05 A., zuletzt = 0·75 A. Der zuerst lockere Niederschlag wird allmählich fest und dicht.

---

[1]) Ber. (1881) 14, 1620. — [2]) Ber. (1886) 19, 326. — [3]) Ber. (1891) 24, 2752. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 596. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 199. — [6]) Chem. N. (1886) 53, 209.

Die **Trennung** des Wismuths vom **Arsen** erfolgt in schwefelsaurer Lösung durch 1·9 V. S. C. Schmucker[1]) trennt es vom Arsen, **Antimon** und **Zinn** in ammoniakalischer Weinsäurelösung. Vom **Kupfer** kann Wismuth nach E. F. Smith und J. C. Saltar[2]) weder in salpetersaurer noch in schwefelsaurer Lösung geschieden werden. Dagegen gelingt die Trennung,[3]) wenn man zu der Wismuthlösung 3—4 g Citronensäure, dann Natronlauge, dann Kupfercyanid-Kaliumcyanidlösung setzt und mit $D_{qdm} = 0·02$ A. elektrolysirt. Das Wismuth wird nur kupferfrei, wenn E unter 2·7 V. bleibt.

Silber fällt aus Gemengen mit Wismuth, frei von letzterem, wenn man nach Freudenberg[4]) die auf je 0·3 g Metall 2—3 ccm Salpetersäure und 2—4 g Ammoniumnitrat enthaltenden Lösungen mit E unter 1·3 V. elektrolysirt.

Von **Zink** und **Cadmium** trennt man das Wismuth als Amalgam, wobei E = 2·4 V. Cadmium soll auch aus einer freie Salpetersäure, Zink und Cadmium aus einer wenig Schwefelsäure enthaltenden Lösung wismuthfrei ausgeschieden werden können. Zur Trennung vom Zink ist auch die Methode von Eliasberg[5]) vorgeschlagen worden.

Die Ausscheidung des **Quecksilbers** aus der freie Salpetersäure enthaltenden Lösung der Nitrate gelingt nach Freudenberg[4]) mit E bis 1·3 V., nach E. F. Smith und J. B. Moyer[6]) ist sie unmöglich; das Quecksilber enthält stets Wismuth.

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. (1893) 15, 195. — [2]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 128. — [3]) Smith-Ebeling, Elektroch. Anal. S. 81. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 197. — [5]) Vgl. S. 179. — [6]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 185.

Vom **Aluminium** wird das Wismuth in Gegenwart von freier Schwefelsäure getrennt.[1])

Eine Scheidung des Wismuths vom **Blei** aus salpetersaurer Lösung ist nicht möglich. Das Bleisuperoxyd enthält vielmehr nach Classen und Ludwig[2]), E. F. Smith und J. C. Saltar[3]) sowie Smith und Moyer[4]) immer Wismuth. Wenn man in 20%iger salpetersaurer Lösung arbeitet, ist nach B. Neumann[5]) der Wismuthgehalt des Bleiniederschlags praktisch gleich Null.

---

[1]) Vgl. S. 178. — [2]) Ber. (1886) 19, 326. — [3]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 128. — [4]) J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 252. — [5]) Chem.-Ztg. (1896) 20, 381.

12. Chrom.

Aus Lösungen der Chromsalze fallen bei der Elektrolyse Oxydhydrate. A. Classen[1]) führt das Chromoxydammoniumoxalat durch den Strom in Ammoniumchromat über. Dieses wird nach der Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats durch Kochen und nach Ansäuern mit Essigsäure durch Blei- oder Bariumacetat gefällt.

Die **Trennung** des Chroms vom **Kupfer** gelingt in salpetersaurer, schwefelsaurer oder in Ammoniumoxalatlösung. In letzterer kann auch das **Zink** vom Chrom geschieden werden. **Cadmium** wird in schwach schwefelsaurer, in saurer Phosphat- und in Kaliumcyanidlösung chromfrei gefällt. **Quecksilber** wird in salpetersaurer Lösung getrennt, ebenso **Blei**; **Wismuth** in schwefelsaurer Lösung.

[1]) Cl. 164.

13. Molybdän.

Ueber die Bestimmung des Molybdäns ist schon berichtet worden.[1])

Die **Trennung** des **Silbers** vom Molybdän erfolgt in cyankalischer Lösung (auf je 0·2—0·3 g Metall 1·5 g Kaliumcyanid) mit $D_{qdm} = 0{\cdot}07$ A.; ebenso die des **Cadmiums** [2]) und **Quecksilbers**; die des **Goldes** in Natriumsulfidlösung.[3])

---

14. Wolfram.

Aus Gemengen mit Wolfram werden **Silber, Cadmium** und **Quecksilber** in Kaliumcyanid-, **Gold** in Kaliumcyanid- (E. F. Smith und D. L. Wallace[4]) oder in Natriumsulfidlösung getrennt.

---

[1]) Vgl. S. 118. — [2]) Vgl. S. 165. — [3]) Vgl. S. 157. — [4]) Ber. (1892) 5, 779.

15. Uran.

Angaben über die Bestimmung des Urans wurden schon früher[1]) gemacht.

Vom **Blei** wird Uran in salpetersaurer, vom **Wismuth** in schwefelsaurer Lösung oder nach der Methode von Eliasberg[2]) getrennt.

---

16. Mangan.

Gute Resultate giebt die Methode von C. Engels[3]) Das Mangan wird aus Acetatlösung als Gemenge von Superoxyd und Oxydhydrat auf der mattirten Anode abgeschieden. Tritt gleichzeitig kein Sauerstoff auf, beispielsweise bei Verwendung schwacher Ströme, beziehungsweise niedriger Spannungen (1—1·5 V.) in der Kälte, so wird der Ueberzug spröde. Durch Sauerstoffentwickelung an der Anode wird er gelockert und in ein feines, fest ineinandergefügtes und deshalb gut haftendes Pulver verwandelt, da der nascirende Sauerstoff, ähnlich wie beim Wasserstoffsuperoxyd, reducirend wirkt. Diese Wirkung schwächt man vortheilhaft und mässigt die Gasentwicklung durch Zusatz eines leicht oxydirbaren Stoffes, z. B. Alkohol. Sicherer erzielt man dasselbe

[1]) Vgl. S. 120. — [2]) Vgl. S. 179. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 413; (1897) 3, 286 u. 305.

Resultat durch Chromalaun, da dieser ausserdem die reducirende Wirkung des nascirenden Sauerstoffs auf das Mangansuperoxyd unterstützt. Zur Ausführung der Analyse wird das Mangansulfatsalz (Chlorverbindungen geben keinen fest haftenden Ueberzug) in 50 ccm Wasser gelöst. Dazu giebt man auf 1—2 g Manganammoniumsulfat eine Lösung von 5—10 g Ammoniumacetat und 1—3 g Chromalaun oder, wenn dieser aus irgend einem Grunde nicht anwendbar sein sollte, 5—10 ccm Alkohol, füllt auf 150 ccm auf und erwärmt auf 80°. Diese Temperatur muss während der Elektrolyse, die mit $D_{qdm} = 0{\cdot}6$—$0{\cdot}9$ A. bei 3—4 V. erfolgt, aufrecht erhalten werden. Dann gelingt es, in $^5/_4$ Stdn. bis 0·4 g Mangan quantitativ und fest haftend auszuscheiden. Kann man nach dem Aufgiessen von Wasser und etwa 10 Min. langem Stromdurchgange keinen Ueberzug an den blanken Theilen der Schale mehr wahrnehmen, so unterbricht man den Strom und wäscht die Schale mehreremale mit Wasser und Alkohol. Da der Niederschlag kein reines Mangansuperoxyd ist, muss man ihn durch Glühen im Gebläse, wie zuerst A. Classen[1]) empfohlen hat, in Oxydoxydul überführen. Diese Umwandlung ist vollendet, wenn die Anfangs schwarze Farbe in eine gleichmässig rothbraune übergegangen ist. Dies tritt nach meinen Beobachtungen zuweilen nicht ein. Es muss vielleicht in Folge feinerer Vertheilung auch eine schwarz gefärbte Modification des Oxydoxyduls geben. Liegt diese vor, so hat man bis zur Gewichtsconstanz zu glühen. Kleine Mengen der durch Oxydation des Chrom-

[1]) Ber. (1894) 27, 2060.

oxyds entstandenen Chromsäure haften dem Niederschlage hartnäckig an. Man muss ihn deshalb nach dem ersten Glühen noch einigemale mit kaltem Wasser waschen. Die Platinschale nimmt während der Elektrolyse etwas an Gewicht ab; deshalb hat man ihr Gewicht nach der Elektrolyse der Berechnung der Resultate zu Grunde zu legen. Bei grösseren als den oben angegebenen Mengen Mangansalz kann sich der Niederschlag blasig werfen. Das Ammoniumacetat kann durch andere Substanzen. namentlich verdünnte Mineralsäuren, nicht ersetzt werden. Ein Zusatz von 5 ccm Essigsäure (50%) ist nicht schädlich. Bei Verwendung von Harnstoff statt Chromalaun oder Alkohol sitzt der Niederschlag am Boden nicht fest. Kaliumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd in nicht zu kleinen Mengen hindern die Fällung. Ebenso verhält sich Hydroxylaminsulfat oder -chlorhydrat (1—2 g), das ausserdem nicht so schnell durch den Strom zersetzt wird wie Nitrit und Wasserstoffsuperoxyd. Seine Verwendung ermöglicht also die Trennung des Mangans von anderen Metallen, auch von Blei, bei dem es Abscheidung als Metall ohne eine Spur von Superoxyd bewirkt. Das oben beschriebene Verfahren kann auch zur directen Bestimmung des Mangans in den Salzen der Mangansäure und Uebermangansäure benutzt werden. Kaliumpermanganatlösung z. B. wird dazu vorher mit 5 ccm Essigsäure (1:2) versetzt und durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Ein Ueberschuss des letzteren wird durch Chromsäure (0·2—0·4 g) zerstört. Dann wird nach der für Mangansulfat erörterten Methode weiter gearbeitet. Zuweilen, z. B. wenn das Mangan als Chlorid vorhanden ist, soll es vortheilhaft sein, das Mangan erst

nach der Vorschrift von Janasch durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak zu fällen. Der nicht ausgewaschene Niederschlag wird in einem Gemisch von 50%iger Essigsäure (5 ccm) und Wasserstoffsuperoxyd (5—10 ccm), das auf 40 ccm verdünnt ist, gelöst, der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure beseitigt, Chromalaun und Ammoniumacetat zugesetzt und die freie Essigsäure durch Ammoniak neutralisirt.

Die anderen zur quantitativen Fällung des Mangansuperoxyds vorgeschlagenen Methoden erlauben nur die Abscheidung geringer Mengen (0·15 g Metall), die ausserdem nicht immer gut haften.

Verhältnissmässig gute Resultate giebt noch die nach Riché[1]) mit Schwefelsäure (10 Tropfen concentrirter) angesäuerte Sulfatlösung (0·5 g Salz). $D_{qdm} = 0{\cdot}6$ bis 1 A., E = 4 V., Temperatur 60—70°. Nach Fr. Rüdorff[2]) zeigt der so erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen über Schwefelsäure und 40 Min. langem Erhitzen in einem Luftbade von 60° die constante Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$. Gröger[3]) fand durch jodometrische Bestimmungen nur annähernde Werthe. Noch weniger als die schwefelsaure Lösung ist die von C. Luckow[4]), Riché, Classen und von Reiss[5]) sowie Schucht[6]) angewendete salpetersaure Lösung zu empfehlen. Um die Bildung von Uebermangansäure zu verhindern, darf sie nur wenig freie Säure (3—4%) enthalten. Da diese allmählich reducirt wird, werden bei

---

[1]) Compt. rend. (1877) 85, 226; Ann. Chim. Phys. (5) 13, 508. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 197; vgl. Zeitschr. anal. Chem. (1876) 15, 6. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, 253. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. (1869) 8, 24; (1880) 19, 17. — [5]) Ber. (1881) 14, 1626. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. (1883) 22, 492.

Gegenwart von Aluminium und Magnesium die Resultate zu hoch, wenn man nicht Salpetersäure nachgiebt. $D_{qdm} = 0{\cdot}5$ A. Lösungen mit freier Essigsäure, die Becquerel[1]) bereits vorgeschlagen hat, und deren Verwendung bei Gegenwart von Eisen wünschenswerth wäre, haben A. Classen[2]) bisher keine befriedigenden Resultate geliefert.

Ebenso unbrauchbar sind die von Classen und von Reiss[3]) vorgeschlagenen Lösungen, die überschüssiges Kaliumoxalat enthalten, und die von Brand[4]) angewendeten, die mit überschüssigem Natriumpyrophosphat und freiem Ammoniak versetzt sind.

Eisen muss, wenigstens wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist, erst durch Bariumcarbonat entfernt werden. Wein-, Oxal-, Milch-, Phosphorsäure und Kaliumsulfocyanid verzögern oder verhindern die Bildung des Niederschlags.

Die Lösungen, die metallisches Mangan fallen lassen (Warwick[5]) ameisensaure Salze, Moore[6]) sowie E. F. Smith und L. K. Frankel[7]) rhodankalische) sind für die Analyse unbrauchbar, da sich der Niederschlag beim Waschen mit Wasser leicht oxydirt.

Zur **Trennung** des **Kupfers** vom Mangan sind am meisten die mit freier Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzten Lösungen [8]) zu empfehlen. Nach E. F. Smith[9]) scheidet sich aus Sulfatlösungen, die auf je 0·15 g Metall 30 ccm Natriumphosphatlösung vom specifischen Gewicht 1·0388 und 10 ccm Phosphorsäure vom specifischen Ge-

[1]) Ann. Chim. Phys. (1830) 43, 380. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 280. — [3]) Ber. (1881) 14, 1626. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 581. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 285. — [6]) Chem. N. (1886) 53, 209. — [7]) Chem. N. (1889) 60, 102. — [8]) Vgl. S. 187. — [9]) Am. Chem. J. (1890) 12, 329.

wicht 1·347 enthalten, mit $D_{qdm} = 0·1$ A. nur Kupfer ab. A. Classen will die Trennung aus der Lösung der Doppeloxalate ausführen. Die Methode ist ziemlich unbrauchbar.

Aus Gemengen von Mangan und **Zink** fällt nach A. Classen[1]) nur letzteres, wenn die Ammoniumdoppeloxalate bei 50—60° in Gegenwart von Oxalsäure, Weinsäure oder verdünnter Essigsäure mit E = 1·1 bis 1·3 V. zersetzt werden.

Vom **Cadmium** trennt man Mangan in schwach schwefelsaurer Lösung. Ersteres wird als Metall, letzteres als Superoxyd erhalten. Aus der sauren phosphorsauren Lösung des Gemenges beider Salze scheidet E. F. Smith[2]) Cadmium ab. Nach A. Classen[3]) kann man auch wie bei der Trennung von Mangan und Kupfer verfahren und das Mangan nach der Vorschrift von C. Engels[4]) bestimmen.

Die erstere Methode ist auch für die Trennung des **Quecksilbers** vom Mangan brauchbar.

Bei der Elektrolyse gemischter Mangan- und **Blei**-Salzlösungen erhält man nach B. Neumann[5]) an der Anode nur Bleisuperoxyd, wenn die Manganmenge 3% nicht übersteigt, bei 60—70° mit $D_{qdm} = 1·8$ A. gearbeitet und die vorhandene Salpetersäure (15—20%) nicht durch zu langen Stromdurchgang unnöthig zersetzt wird.

Die Trennung des **Wismuths** vom Mangan soll aus der schwefelsauren Lösung möglich sein.

---

[1]) Ber. (1894) 27, 2060. — [2]) Vgl. S. 165 und Am. Chem. J. (1891) 13, 206. — [3]) Cl. 224. — [4]) Vgl. S. 184. — [5]) Chem.-Ztg. (1896) 20, 381.

17. Eisen.

Am besten scheidet man Eisen aus der von Parrodi und Mascazzini[1]) sowie Classen und von Reiss[2]) empfohlenen Ammoniumdoppeloxalatlösung aus. Man giebt zu der Lösung von 4 g Ammoniumoxalat die von 1 g Eisenoxydulammoniumsulfat oder Eisenalaun und elektrolysirt in der Kälte mit $D_{qdm} = 1{\cdot}0—1{\cdot}5$ A. ($E = 3{\cdot}5—4{\cdot}5$ V.) oder bei 50° mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5—1$ A. ($E = 2{\cdot}0—3{\cdot}5$ V.). Dauer 4—4½ Stdn. Bei der Elektrolyse fallendes Eisenhydroxyd ist durch Oxalsäure zu lösen. Nitrate dürfen nicht zugegen sein, wohl aber Chloride.

Luckow[3]) hat das Ammoniumdoppelfluorid angewendet. Moore[4]) versetzt die Oxydsalzlösung mit glasiger Phosphorsäure bis zum Verschwinden der Gelbfärbung und dann mit überschüssigem Ammoniumcarbonat bis zur Klärung. Die 70° heisse Lösung wird durch $D_{qdm} = 2$ A. zersetzt. Dauer bei 0·75 g Eisen 1 Std. Brand[5]) elektrolysirt natriumpyrophosphathaltige Lösungen.

---

[1]) Gazz. chim. ital. (1879) 8; Zeitschr. anal. Chem. 18, 588. — [2]) Ber. (1881) 14, 1622 u. 2771. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 18. — [4]) Chem. N. (1886) 53, 209. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 581.

E. F. Smith[1]) wendet in 150 ccm Flüssigkeit 10 ccm Eisenlösung (= 0·03 g Metall), 20 ccm Natriumcitratlösung (112 g im Liter) und wenig freie Citronensäure an. $D_{qdm} = 1{\cdot}2$ A. Dauer 4 Stdn. Aluminium und Titan können zugegen sein. M. Heidenreich[2]) fand, dass bei Anwesenheit von 50 ccm 10%iger Natriumcarbonat- und 2 ccm gesättigter Citronensäurelösung auf 0·2 g Mohr'sches Salz das Eisen mit $D_{qdm} = 0{\cdot}54$—0·97 und E = 4·3 bis 5·6 V. zwar quantitativ fällt, aber stets Kohlenstoff enthält. Auch aus der von E. F. Smith und F. Muhr[3]) vorgeschlagenen ammoniakalischen Tartratlösung fällt kohlenstoffhaltiges Eisen. Nach H. H. Nicholson und S. Avery[4]) begünstigen grosse Stromdichten und freies Ammoniak die Fällung der Kohle. Auch aus neutralen weinsauren Lösungen (Natronhydrat, Weinsäure, Ammoniumtartrat) bei grösserer Stromdichte, ferner bei Zusatz von Zucker, Alkohol und Salzen der Essigsäure, Milch-, Citronen-, Bernstein- und Benzoësäure schied sich das Eisen kohlenstoffhaltig ab, nicht aber bei Gegenwart von Formiaten und Oxalaten. Zusatz von Borax zur Ammonium-Eisen-Oxalatlösung begünstigt die quantitative Abscheidung. So konnten aus einer Lösung, die in 150 ccm ausser Eisen 6 g Ammoniumoxalat und 5 ccm concentrirte Boraxlösung enthielt, mit 0·125 A. 0·0938 g Eisen in 2 Stdn. gefällt werden. Auch M. Engels[5]) erhielt aus ammoniakalischer Tartratlösung kohlenstoffhaltiges Eisen. In einzelnen Fällen war der Niederschlag cyanhaltig. Aus einer mit Natriummeta-

[1]) Am. Chem. J. (1888) 10, 330. — [2]) Ber. (1896) 29, 1585. — [3]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 488. — [4]) Am. Chem. J. (1896) 18, 654; Chem. Trade J. (1896) 18, 180. — [5]) Chem. Rundsch. 1896, 22.

phosphat versetzten alkalischen Tartratlösung, die G. Vortmann[1]) vorgeschlagen hat, wurde das Eisen quantitativ und frei von Phosphor gefällt.

Drown und Mc. Kenna[2]) fällen nach einem früheren Vorschlage von Gibbs (1880) das Eisen aus der schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenoxydulammoniumsulfatlösung als Amalgam. Die Menge des Quecksilbers, in der ein mit dem negativen Pol der Stromquelle verbundener Platindraht taucht, muss fünfzigmal so gross wie die des Eisens sein. Die Anode ist gross. Mit $D_{qdm} = 2$ A. können in 10—15 Stdn. 10 g Eisen abgeschieden werden.

Die **Trennung** des **Kupfers** vom Eisen erfolgt am besten aus mineralsaurer Lösung. Bei grossen Mengen Eisen löst sich, namentlich in salpetersaurer Lösung, nach Schweder[3]) das Kupfer theilweise wieder auf. In der kupferfreien Sulfatlösung wird das Eisen in das Ammoniumoxalatdoppelsalz übergeführt. E. F. Smith[4]) fällt aus der mit 30 ccm Natriumphosphatlösung und 3 ccm Phosphorsäure versetzten Lösung, die je 0·1 bis 0·15 g Metall enthält, das Kupfer mit $D_{qdm} = 0·06$ A. Sind grosse Mengen Eisen zugegen, so empfiehlt G. Vortmann[5]), die Lösung mit Ammoniumsulfat und überschüssigem Ammoniak zu versetzen und mit $D_{qdm} = 0·1—0·6$ A. zu elektrolysiren. A. Classen[6]) will die Lösung von je 1 g Salz mit der Lösung von 6 g Ammoniumoxalat, gesättigter Oxalsäure- und Weinsäure-

[1]) Wien. Monatsh. (1893) 14, 536. — [2]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 627. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 36, 5, 11, 81. — [4]) Am. Chem. J. (1890) 12, 329; J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 133. — [5]) Wien. Monatsh. (1893) 14, 536. — [6]) Ber. (1894) 27, 2060.

lösung, die 6 g in 100 ccm enthält, oder mit Essigsäure versetzen und bei 50—60° mit $D_{qdm} = 0·7—1$ A. (E = 2·85—3·5 V.) in 3 Stdn. das Kupfer abscheiden. Dann wird mit Ammoniak neutralisirt und das Eisen gefällt.

Silber wird vom Eisen in der mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzten 60° warmen oder in der salpetersauren Lösung (E = 2 V.) geschieden.

Gold fällt aus Lösungen des Gemisches mit Eisen, die je 0·1 g Metall enthalten, bei Gegenwart von 1 bis 2 g Kaliumcyanid mit $D_{qdm} = 0·05—1$ A. (E = 2·5 V.) nach Smith und Wallace[1]) in 3—3½ Stdn.

Wird eine Lösung, die auf je 0·1 g Eisen und **Beryllium** 2—3 g Ammoniumoxalat enthält, in der Kälte mit schwachen Strömen elektrolysirt, so fällt nach A. Classen[2]) nur Eisen aus, während Beryllium in Lösung bleibt. Kocht man dann die Lösung zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, so wird Berylliumhydroxyd gefällt. Man wägt nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Glühen im Platintiegel als *Be O*.

Aus **Zink**-Eisen-Salzlösungen, die mit Kaliumnatriumtartrat und überschüssiger Natronlauge (10—20%ig) versetzt sind, fällt G. Vortmann[3]) erst Eisen durch E = 2 V., dann Zink durch E = 4 V. Zu Schluss der Eisenabscheidung wird auf 50—60° erwärmt. Man kann auch zu der Lösung der Metallsalze so viel Kaliumcyanid setzen, dass der zuerst entstandene Niederschlag gerade wieder aufgelöst wird und dann durch Zusatz von Natronlauge das Eisen in Natriumferrocyanid über-

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 612. — [2]) Ber. (1881) 14, 2771. — [3]) Wien Monatsh. (1893) 14, 536.

führen, das durch den Strom nicht zersetzt wird. Mit $D_{qdm} = 0{\cdot}3$—$0{\cdot}6$ A. fällt nur Zink. Versetzt man die Zink-Eisenlösung nach A. Classen[1]) mit Kalium- und Ammoniumoxalat, so scheidet sich durch $D_{qdm} = 1$—$1{\cdot}2$ A. glatt Zink mit wenig Eisen ab, wenn der Zinkgehalt nicht mehr als ein Drittel des Eisengehalts beträgt. Bei Gegenwart von mehr Zink löst sich der Niederschlag allmählich wieder unter Gasentwicklung, während gleichzeitig ein Eisenoxydniederschlag entsteht.

Aus Gemengen mit Eisen wird **Cadmium** nach Zusatz von 3—4 ccm concentrirter Ammonsulfatlösung und 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure zu der Lösung von je 1 g Sulfat mit $E = 2{\cdot}8$ V. oder in saurer Phosphatlösung[2]) gefällt.

Quecksilber scheidet man aus Gemengen mit Eisen in salpetersaurer, in cyankalischer oder in ammoniakalischer Weinsäurelösung ab.

Eisen will E. F. Smith in Citratlösung vom **Aluminium** trennen.[3]) Auch die ammoniakalische Tartratlösung[3]) ist verwendbar. Nach M. Engels[4]) gelingt nach der letzteren Methode die Trennung auch bei Gegenwart von Phosphorsäure glatt und schnell. $D_{qdm} = 1{\cdot}6$ A. Es darf aber nur so viel Kaliumnatriumtartrat zugegen sein, dass die Bildung von basischem Eisensalz verhindert wird, weil sonst leicht etwas Eisen in Lösung bleibt. A. Classen[5]) versetzt die wässerige oder schwach saure, eventuell mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Sulfate mit überschüssigem Ammoniumoxalat, sodass auf 0·1 g Metall 2—3 g Oxalat kommen, und elektrolysirt

[1]) Ber. (1885) 18, 1787. — [2]) Vgl. S. 165. — [3]) Vgl. oben S. 191. — [4]) Chem. Rundsch. 1896, 5 u. 22. — [5]) Ber. (1885) 18, 1795; (1894) 27, 2060.

die kalte Lösung mit $D_{qdm} = 1$ A. ($E = 3$—4 V.). Sobald das Eisen ausgeschieden ist, unterbricht man den Strom. Hat er zu lange eingewirkt, so lagert sich Aluminiumhydroxyd fest auf der Kathode ab. Man muss es dann durch Zufügen von Oxalsäure wieder in Lösung bringen und neuerdings bis zur Eisenabscheidung elektrolysiren. Dies wird auch nöthig, wenn die Menge des Aluminiums grösser als die des Eisens ist. Die eisenfreie Lösung wird zur Entfernung des Ammoniaks erhitzt. Darauf führt man das Aluminiumhydroxyd durch Glühen in Oxyd über. Drown und Mc. Kenna[1]) lösen zur Bestimmung des Eisens im Stahl bei Gegenwart von Aluminium 5—10g in Schwefelsäure, verdampfen, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten, verdünnen, erhitzen zur Lösung des Eisens, filtriren Silicium und Kohlenstoff ab, waschen mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisiren nahezu mit Ammoniak und fällen nach Zufügung der 100fachen Menge Quecksilber das Eisen mit $D_{qdm} = 2$ A. als Amalgam.[2])

Ist ausser Aluminium noch **Beryllium** zugegen, so wird zuerst Eisen gefällt[3]) und die Flüssigkeit dann in einer anderen Platinschale so lange elektrolysirt, bis alle Oxalsäure zersetzt und das Aluminium als Hydroxyd abgeschieden ist. Im Filtrat wird Berylliumhydroxyd durch Kochen abgeschieden. Der Thonerdeniederschlag wird nochmals gelöst und nach Bildung des Ammoniumdoppeloxalats noch einmal elektrolysirt.

Blei wird in der salpetersauren Lösung (15—20%) vom Eisen getrennt.

---

[1]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 627. — [2]) Vgl. S. 192. — [3]) Vgl. S. 193.

Ist neben Eisen **Wismuth** zugegen, so scheidet man dieses aus schwefelsauren oder salpetersauren Lösungen, vortheilhaft als Amalgam ab.

Aus Gemengen mit **Chrom** soll Eisen nach E. F. Smith[1]) in kalter Citratlösung mit $D_{qdm} = 1·2$ A., nach A. Classen[2]) in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumoxalat (Chrom als Oxyd; $D_{qdm} = 1·2$ A.; $E = 3·3—3·7$ V.; Temperatur 60°) abgeschieden werden. M. Engels[3]) konnte nach keiner der beiden Methoden Eisen auch nur in Spuren niederschlagen. Zur Trennung ist auch die ammoniakalische Tartratlösung vorgeschlagen worden.

Die Trennung des Eisens vom **Uran** führt A. Classen gerade so wie die vom Aluminium[4]) aus bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses (8 g) von Ammoniumoxalat. Ist gleichzeitig Chromoxyd zugegen, so wird die Elektrolyse bis zur vollständigen Zersetzung der Oxalsäure fortgeführt.

Die Scheidung des Eisens vom **Mangan** gelingt nach M. Engels[5]) nach der Methode von Becquerel[6]) (Zusatz von Essigsäure) nicht. Das Mangansuperoxyd wird stets eisenhaltig. In ammoniumacetathaltiger Lösung wird die vollständige Fällung des Mangansuperoxyds verhindert, da es durch sich bildendes Eisenoxydul wieder gelöst wird. Dies lässt sich nach C. Engels[7]) durch Zusatz von Oxydationsmitteln (Chromsäure) vermeiden. Der Mangansuperoxydniederschlag enthält aber stets Eisen. G. A. Le Roy[8]) will aus der mit Citronen-

[1]) Am. Chem. J. (1888) 10, 330. — [2]) Ber. (1894) 27, 2060. — [3]) Chem. Rundsch. (1896) 5 u. 22. — [4]) S. 194. — [5]) Chem. Rundsch. (1896) 5 u. 22. — [6]) Ann. Chim. Phys. (1830) 43, 380. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 414. — [8]) Compt. rend. (1891) 112, 722.

säure und einem grossen Ueberschuss einer concentrirten, stark ammoniakalisch gemachten Ammoniumsulfatlösung versetzten Lösung mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5$ A. Mangan als Superoxyd an der Anode, Eisen, Nickel und Kobalt als Metalle an der Kathode abscheiden.

A. Classen[1]) setzt die Eisen-Manganlösung (je 1 g Salz) zu stark überschüssigem (8—10 g) Ammoniumoxalat und elektrolysirt bei 70° mit $D_{qdm} = 0{\cdot}5$ A.

Nach M. Engels[2]) ist auch dieses Verfahren unbrauchbar. Dagegen kann eisenfreies Mangansuperoxyd, wenn auch umständlich, erhalten werden, wenn man Kathoden- und Anodenraum trennt und in letzteren zur Vermeidung der Bildung von Uebermangansäure Wasserstoff einleitet. Die gemischte, mit Schwefelsäure angesäuerte Eisen- und Manganoxydammoniumsulfat-Doppelsalzlösung wird in eine als Kathode dienende Platinschale gebracht und angesäuertes Wasser mit einer Platinanode in ein daneben gestelltes Becherglas. Beide Räume werden durch ein ∩-Rohr verbunden und die Flüssigkeiten durch einen an der Biegung des Rohres befindlichen Ansatz angesaugt. Während in das Becherglas Wasserstoff eingeleitet wird, elektrolysirt man mit Strömen von 0·4—0·8 A. (E = 40—60 V.). Das Mangansuperoxyd wird in Zwischenräumen von etwa 1 Stde. von der Anode abgewaschen und in Oxalsäure gelöst. In den vereinten Flüssigkeiten wird die Oxalsäure mit Ammoniak abgestumpft. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bestimmt man das Mangan mit 0·8 A. bei 2·2 V. für sich allein. Auch die im Schenkelapparate bleibende

[1]) Ber. (1885) 18, 1787. — [2]) Chem. Rundsch. 1896, 5 u. 22.

manganfreie Eisenlösung wird bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniumoxalat für sich elektrolysirt. In der gemischten Lösung der Doppelpyrophosphate kann die Abscheidung von Mangansuperoxyd nicht, wie A. Brand [1]) angab, durch Zusatz von Ammoniumoxalat, wohl aber durch grosse Mengen von Natriumpyrophosphat verhindert werden, wenn man Anfangs mit 0·48 A., zum Schlusse mit 1·4 A. arbeitet. Eine quantitative Trennung ist aber nicht möglich, da das Eisen erhebliche Mengen Mangan und Phosphor mit niederreisst. Setzt man nach Vortmann Kaliumnatriumtartrat, überschüssige Natronlauge und etwas Natriummetaphosphat zu den Lösungen, so scheidet sich ein Theil des Mangans als Metall mit ab. Ebenso wenn noch Kaliumchlorid, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure oder Kaliumsulfocyanid zugefügt werden. Die Gegenwart von Natriumsulfit hindert die Abscheidung des Mangans als Superoxyd nicht vollständig.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 581.

18. Kobalt und Nickel.

Am empfehlenswerthesten ist die von Gibbs[1]) und Fresenius und Bergmann[2]) angegebene Methode. Die Lösung von 1 g Metallsulfat wird mit der von 5—10 g Ammoniumsulfat und 30—40 ccm Ammoniak versetzt und mit D_{qdm} = 0·5—1·5 A. (E = 2·8—3·8 V.) bei gewöhnlicher Temperatur oder (namentlich bei grossen Mengen Metall[3]) bei 50—60° elektrolysirt. Dauer 2 bis 1 Stde. Waschen ohne Stromunterbrechung. Ist zu wenig freies Ammoniak zugegen, so entsteht an der Anode ein schwarzes Nickeloxyd. Wird die Elektrolyse zu lange fortgesetzt, so können Metallsulfide entstehen.[4]) Schädlich wirken bei der Abscheidung fixe organische Säuren und Magnesiumverbindungen. Nitrate dürfen nicht vorhanden sein, wohl aber Chloride. Nach F. Oettel[5]) muss die Flüssigkeit dann aber mindestens 10% freies Ammoniak von 0·92 spec. Gew. bei Nickel-, 20% bei Kobaltlösungen und wenigstens so viel Ammoniumchlorid enthalten, dass sich das Doppelsalz mit Nickelchlorür bilden kann, oder dass beim Kobalt dessen Menge nur den vierten Theil der des Ammoniumchlorids beträgt.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1864) 3, 334. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 320. — [3]) Vgl. Cl. Winkler, Zeitschr. anorg. Chem. (1894) 8. — [4]) v. Miller u. Kiliani, Lehrbuch. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 194.

Man kann auch die Nickellösung nur mit Ammoniak versetzen und bei Zimmertemperatur mit $D_{qdm} = 0{\cdot}1$ bis 0·5 A. elektrolysiren.

Die mit 15 g Ammoniumcarbonat und für Kobalt mit wenig Ammoniak versetzte Lösung von 1 g Sulfat elektrolysirt von Foregger[1]) bei 50—60° mit $D_{qdm} =$ 1—1·5 A. und E = 3·5—4 V. Dauer 1½ Stdn., beim Kobalt 2½—3½ Stdn.

Campbell und Andrews[2]) fällen die mit 30 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit versetzte Lösung von Nickelhydroxyd in 30 ccm 10%iger Dinatriumphosphatlösung mit $D_{qdm} = 0{\cdot}14$ A. Brand[3]) versetzt die Metallsulfatlösungen mit 3 g Natriumpyrophosphat und 100 g Ammoniak und elektrolysirt (eventuell in der Wärme) mit $D_{qdm} = 0{\cdot}3$ bis 0·8 A. Die Abscheidung von 0·1—0·2 g Kobalt dauert 7 Stdn.

A. Classen und v. Reiss[4]) und A. Classen[5]) fügen die Lösung von 2 g der Ammoniumdoppelsulfate zu der von 4—5 g Ammoniumoxalat und fällen bei 60—70° mit $D_{qdm} = 1{\cdot}0$ A. E = 2·9—3·8 V. Dauer 2—3 Stdn.

Luckow[6]) und Riche[7]) haben Lösungen mit organischen Säuren, E. F. Smith und F. Muhr[8]) ammoniakalische Tartratlösungen, Luckow[9]), Wrightson[10]), Ohl[11]) und Schweder[12]) Lösungen, die Alkali-

[1]) Dissert. Bern. 1896; N. 119, 121. — [2]) J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 125. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 588. — [4]) Ber. (1881) 14, 1622 u. 2771. — [5]) Ber. (1894) 27, 2021; Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 280. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. (1882) 21, 116. — [8]) J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 488; (1893) 7, 189. — [9]) Dingl. (1850) 117, 225. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. (1876) 15, 300, 308 u. 333. — [11]) Zeitschr. anal. Chem. (1879) 18, 523. — [12]) Zeitschr. anal. Chem. (1877) 16, 344.

tartrate und -Citronate enthielten, vorgeschlagen. Letztere geben aber kohlenstoffhaltiges Metall. Dieses erhält man auch, wenn nach G. Vortmann[1]) die mit Weinsäure oder Citronensäure und überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Lösung mit $D_{qdm} = 0{\cdot}3-0{\cdot}4$ A. elektrolysirt wird. Lösungen mit überschüssigem Kaliumcyanid, die von Wrightson[2]), Schweder[3]), Ohl[1]) und Luckow[4]) angewendet worden sind, geben nach B. Neuman[5]) dunkelgefärbte, nicht festhaftende Abscheidungen und zuweilen Kobaltoxyd an der Anode.

Die **Trennung** des **Kupfers** vom Kobalt und Nickel erfolgt am besten aus mineralsaurer Lösung, die schon W. Gibbs[6]) verwendete. E. F. Smith[7]) schlägt die Lösung der Phosphate in Phosphorsäure vor. A. Classen[8]) will die Ammoniumdoppeloxalate bei 50—60° in Gegenwart von Oxalsäure, Weinsäure oder verdünnter Essigsäure elektrolysiren. Da E nur zwischen 1·1 und 1·3 V. betragen darf, dauert nach M. Heidenreich[9]) die Kupferabscheidung sehr lange.

Silber wird aus Gemengen mit Kobalt und Nickel in 60° warmer cyankalischer Lösung mit E = 2·5 V. und $D_{qdm} = 0{\cdot}05-0{\cdot}08$ A. oder in salpetersaurer Lösung abgeschieden.

Dasselbe gilt vom **Quecksilber**. M. Heidenreich[10]) arbeitet in cyankalischen Lösungen mit E = 1·2—1·6 V. Man kann auch ammoniakalische weinsaure Lösungen verwenden.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. (1878) 17, 215. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. (1876) 15, 300, 303 u. 333. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. (1877) 16, 344. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. (1880) 19, 1. — [5]) N. 119, 121. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. (1864) 3, 334. — [7]) Am. Chem. J. (1890) 12, 329; J. anal. a. appl. Chem. (1891) 5, 133. — [8]) Ber. (1894) 27, 2060. — [9]) Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 290. — [10]) Ber. (1895) 28, 1585.

Die Trennung des **Goldes** vom Nickel und Kobalt erfolgt nach Smith und Wallace[1]) aus Lösungen, die 1—2 g Kaliumcyanid auf je 0·1 g Metall enthalten, mit $D_{qdm} = 0·05 - 0·1$ A. in 3—3½ Stdn. Aus Gold-Kobaltlösung, die mit Dinatriumphosphat und Phosphorsäure versetzt ist, fällt durch $D_{qdm} = 0·06$ A. nur Gold.

Versetzt man nach G. Vortmann[2]) eine Lösung, die je 0·2 g Nickel und **Zink** enthält, mit 5—6 g Natriumtartrat und überschüssiger Natronlauge, so fällt in 2½—3½ Stdn. mit $D_{qdm} = 0·3—0·6$ A. das Zink aus. An der Anode setzt sich zuweilen etwas Nickeloxydul ab. Dauert die Elektrolyse zu lange, so setzt sich auf der Zink- eine Nickelschicht an. Nickel scheidet zuerst v. Foregger[3]) aus, indem er Sulfatlösungen, die auf 0·2 g Metall 10 g Ammoniumsulfat, 10 g Ammoniumcarbonat und 10 ccm starkes Ammoniak enthalten, bei 50—60° erst mit $D_{qdm} = 0·3—0·5$ A., später mit 1 bis 1·5 A. elektrolysirt. Zuweilen färbt sich der Nickelniederschlag durch eingeschlossenes Oxyd braun. Aus der nickelfreien, mit Natronlauge übersättigten Lösung scheidet man das Zink bei 60—70° mit $D_{qdm} = 0·8$ bis 1 A. ab. Kobalt trennt G. Vortmann[4]) vom Zink nach der bei Eisen angegebenen Methode.[5])

Zur Trennung des **Cadmiums** vom Kobalt und Nickel verwendet man die mit Ammoniumsulfat versetzte schwach saure Lösung; E = 2·8 V. Zur Trennung vom Nickel kann die saure phosphorsaure Lösung dienen. Vom Kobalt trennt man das Cadmium in der mit 4·5 g

[1]) J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 612. — [2]) Wien. Monatsh. (1893) 14, 536. — [3]) Dissert. Bern 1896; N. 197. — [4]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 6. — [5]) Vgl. S. 193.

Kaliumcyanid versetzten neutralen Lösung nach Smith und Frankel[1]) mit $D_{qdm} = 0{\cdot}03$ A., wobei nach Freudenberg[2]) E 2·6 V. nicht übersteigen darf. Eine nickelfreie Cadmiumabscheidung erhält man nach Smith und Wallace[3]) nur, wenn der Lösung noch 2g Aetznatron zugesetzt sind; $D_{qdm} = 0{\cdot}2$ A.

Die Trennung des Nickels und Kobalts vom **Aluminium**, **Blei**, **Wismuth**[4]), **Chrom** und **Uran** erfolgt auf dieselbe Weise wie die des Eisens.[5]) Wismuth kann auch nach der Methode von Eliasberg[6]) abgeschieden werden.

Kobalt und Nickel will A. Classen ebenso wie Eisen[7]) von **Mangan** trennen. Nach Brand[8]) gelingt die Scheidung des Nickels vom Mangan in Lösungen, die mit Natriumpyrophosphat und 15% Ammoniak versetzt sind. M. Engels[9]) oxydirt nach einem älteren Vorschlage von Knorre's mit Wasserstoffsuperoxyd, übersättigt stark mit Ammoniak und elektrolysirt mit $D_{qdm} = 1$ A. Nach den beiden letzteren Methoden gelingt die Trennung des Kobalts vom Mangan nicht.

Zur Scheidung des Nickels und Kobalts vom **Eisen** oxydirt G. Vortmann[10]) letzteres durch Brom, fügt 3—6g Ammoniumsulfat und einen mässigen Ueberschuss von Ammoniak hinzu und elektrolysirt mit $D_{qdm} =$ 0·4—8 A. Der Niederschlag, der etwas Eisen enthalten kann, wird aufgelöst und nochmals wie vor behandelt.

---

[1]) Am. Chem. J. (1890) 12, 104. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. (1893) 12, 116. — [3]) J. anal. a. appl. Chem. (1892) 6, 87. — [4]) Vgl. a. E. F. Smith u. J. B. Moyer, J. anal. a. appl. Chem. (1893) 7, 252. — [5]) S. 194—196. — [6]) Vgl. S. 179. — [7]) S. 196. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. (1889) 28, 581. — [9]) Chem. Rundsch. 1896, 22. — [10]) Wien. Monatsh. (1893) 14, 536; vgl. a. G. A. Le Roy, Compt. rend. (1891) 112, 722.

A. Classen[1]) verfährt mit der Lösung der Doppeloxalate wie beim Eisen angegeben,[2]) wodurch eine Legirung von Eisen mit Kobalt oder Nickel fällt. Die erstere wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Compensation der rothen Farbe durch Nickelsulfat mit Permanganat titrirt. Die letztere behandelt man mit heisser concentrirter Salzsäure, reducirt mit nascirendem Wasserstoff, compensirt die grüne Farbe durch Kobaltsulfat, und titrirt mit Chamäleonlösung. Nach B. Neumann[3]) wird die Titration unscharf und ungenau. Man kann auch in beiden Fällen mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren und nach dem Wegkochen des letzteren mit Zinnchlorür titriren.

Nickel lässt sich nach G. Vortmann[4]) nach der vorher[5]) beim Zink angegebenen Methode trennen. Auch das Verfahren von M. Engels[6]) ist anwendbar.

Zur Trennung des **Kobalts** vom **Nickel** benutzt G. Vortmann[7]) eine mit Alkalitartrat und wenig Kaliumjodid versetzte Lösung, oder eine, die Doppelsulfate mit den Alkalien oder alkalischen Erden und ein Chlorid enthält. Kehrt man die Richtung des Stromes öfter um, so soll Kobalt als Hydroxyd gefällt werden, Nickel aber in Lösung bleiben. Die Methoden sind zur Analyse unbrauchbar.

---

[1]) Ber. (1894) 27, 2060. — [2]) Vgl. S. 190. — [3]) N. 192. — [4]) Wien. Monatsh. (1898) 14, 536: vgl. a. G. A. Le Roy, Compt. rend. (1891) 112, 722. — [5]) Vgl. S. 202. — [6]) Vgl. S. 203. — [7]) Wiener Monatsh. (1893) 14, 548; D. P. 78236.

19. Platinmetalle.

Ueber die quantitative Bestimmung der Platinmetalle ist schon früher[1]) berichtet worden.

Die **Trennung** des Platins vom **Arsen** gelingt in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit E = 1·5 V. Platin lässt sich vom **Silber**; Platin, Palladium und Osmium vom Silber, **Gold**, **Cadmium** und **Quecksilber** trennen, wenn man nach Smith[2]), Smith und Frankel[3]), Smith und Moore[4]), sowie E. F. Smith und D. L. Wallace[5]) in stark cyankalischen Lösungen mit schwachen Strömen (D_{qdm} = 0·02 A.) arbeitet. Von **Zink**, **Cadmium**, **Eisen**, **Kobalt** und **Nickel** lässt sich Platin aus sauren Lösungen mit D_{qdm} = 0·08 A. und E = 2 V. trennen.

Aus Gemischen mit **Iridium** scheidet sich nach Classen[6]) Platin rein ab, wenn man in sauren Lösungen mit D_{qdm} = 0·05 A. und E = 1·2 V. arbeitet. E. F. Smith[7]) erhält iridiumfreies Palladium aus der ammoniakalischen Lösung des Ammoniumdoppelchlorids mit D_{qdm} = 0·07 A.

[1]) Vgl. S. 140—147. — [2]) Am. Chem. J. (1889) 11, 264 u. 352; (1890) 12, 428; (1891) 13, 417. — [3]) Am. Chem. J. (1890) 12, 428. — [4]) Ber. (1891) 24, 2171. — [5]) Ber. (1892) 25, 779. — [6]) Cl. 241. — [7]) Elektroch. Anal. 101.

Namen-Register.

P.

R.

S.

T.

Patent-Register.

(Die lateinischen Zahlen geben die Abtheilung, die arabischen die Seiten an.)

Deutsche Patente.

Englische Patente.

Französische Patente.

Oesterreichische Privilegien.

Schwedische Patente.

Norwegische Patente.

Russische Patente.

Amerikanische Patente.

Elektro-technische Bibliothek. Band L.

ANGEWANDTE

ELEKTROCHEMIE.

DRITTER BAND.

ORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

VON

DR. FRANZ PETERS.

MIT 5 ABBILDUNGEN.

WIEN. PEST. LEIPZIG.
A. HARTLEBEN'S VERLAG.

Preis 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Francs = 1 R. 80 Kop.

ANGEWANDTE

ELEKTROCHEMIE.

DRITTER BAND.

ORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

VON

DR. FRANZ PETERS.

MIT 5 ABBILDUNGEN.



WIEN. PEST. LEIPZIG.
A. HARTLEBEN'S VERLAG.
1898.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort.

Wie die beiden vorhergehenden Bände der »Angewandten Elektrochemie« soll auch der vorliegende dritte Band, der als Beschluss des dargestellten Gebietes die organische Elektrochemie behandelt, ein Hand- und Nachschlagebuch für Fabrik und Laboratorium sein. Die in möglichster Vollständigkeit gebotene Zusammenstellung der älteren und neueren Forschungen über die Kohlenstoffverbindungen lässt erkennen, wie schon vor Jahrzehnten manches Gebiet in Angriff genommen wurde, das bis heute noch nicht weiter bearbeitet ist, und dass manche ältere Angaben wohl der Nachprüfung und der Vervollständigung werth sind. Unzweifelhaft bieten die Kohlenstoffverbindungen dem Elektrochemiker wegen der meist verwickelten Reactionen viel mehr Schwierigkeiten als die anorganischen Körper. Die bisher erzielten Erfolge, so bescheiden sie auch sein mögen, lassen aber dennoch auf weitere und reichlichere Früchte hoffen.

Auf möglichste Lückenlosigkeit und ständigen Hinweis auf die Quellen wurde, wie bei der Abfassung der vorhergehenden Theile, so auch bei der Bearbeitung dieses dritten Bandes das Hauptaugenmerk gerichtet.

Die Literatur ist bis Anfang 1898 berücksichtigt worden.

Möge der dritte Band gleich freundliche Aufnahme bei den Fachgenossen finden wie die beiden ersten.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

Abkürzungen.

A. = Ampère.
Bé. = Beaumé.
D_{qm} = Stromdichte pro Quadratmeter.
$D_{A, qm}$ = Anoden-Stromdichte pro Quadratmeter.
$D_{K, qm}$ = Kathoden-Stromdichte pro Quadratmeter.
E. = Elektromotorische Kraft.
J. = Stromstärke.
Mol. = Molecül oder Moleculargewicht.
O. = Ohm.
Pf. = Pferdekraft.
Pf.-St. = Pferdekraftstunde.
Sm. = Schmelzpunkt.
Sp. = Siedepunkt.
Th. = Gewichtstheil.
V. = Volt.
Vol. = Volumen.
W. = Watt.
Wa. = äusserer Widerstand.
Wi. = innerer Widerstand

Literatur.

A. = Felix B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie. Stuttgart 1896.

Am. Chem. J. = American Chemical Journal.

Ann. = Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig's).

Ann. chim. phys. = Annales de chimie et de physique.

A. P. = Amerikanisches Patent.

Arch. néerland. des Sc. ex. = Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles (Haag).

Arch. Pharm. = Archiv der Pharmacie.

Arch. ph. nat. = Archives des sciences physiques et naturelles (Genf).

Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

B. P. = Belgisches Patent.

Bull. intern. de l'él. = Bulletin internationale de l'électricité.

Bull. soc. belge d'él. = Bulletin de la société belge des électriciens.

Bull. soc. chim. = Bulletin de la société chimique de Paris.

Bull. soc. ind. Mulh. = Bulletin de la société industrielle de Mulhouse.

Bull. soc. ind. Rouen = Bulletin de la société industrielle de Rouen.

Bull. soc. int. électr. = Bulletin de la société internationale des électriciens.

Centralbl. El. = Centralblatt für Elektrotechnik.

Centralbl. Textilind. = Centralblatt für die Textilindustrie.

Centralbl. Zuckerind. = Centralblatt für die Zuckerindustrie der Welt.

Chem. Centralbl. = Chemisches Centralblatt.

Chem. Ind. = Die Chemische Industrie.

Chem. N. = Chemical News and Journal of physical science.

Chem.-Ztg. = Chemiker-Zeitung.

Compt. rend. = Comptes rendus hebdomadaires des scéances de l'Académie des sciences.

Dingl. = Dingler's Polytechnisches Journal.

D. P. = Deutsches Reichspatent.

D. Zuckerind. = Die Deutsche Zuckerindustrie.

Eclair. él. = L'Eclairage électrique.

Edinb. New. Phil. J. = Edinburgh New Philosophical Journal.

El. = The Electrician.

El. Anz. = Elektrotechnischer Anzeiger.

El. Echo = Elektrotechnisches Echo.

Elektroch. Zeitschr. = Elektrochemische Zeitschrift (Neuburger).

Elektrot. = Der Elektrotechniker (Wien).

Elektrot. Zeitschr. = Elektrotechnische Zeitschrift.

El. Rev. = (The Telegraphic Journal and) Electrical Review.

E. P. = Englisches Patent.

F. P. = Französisches Patent.

Gazz. chim. ital. = Gazzetta chimica italiana.

Gén. civ. = Le Génie civil.

Gerb.-Ztg. = Gerberzeitung.

G., Farbst. = Fr. Goppelsroeder, Ueber die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse. Sonderabdruck aus der Zeitschrift »Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie«. Reichenberg 1885.

Ind. = Industries and Iron.

Jahresber. Chem. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Liebig-Fittica-Buchka).

J. chem. soc. = The Journal of the chemical society.

J. fabr. sucre = Journal des fabricants de sucre et des destillateurs.

J. prakt. Chem. = Journal für praktische Chemie.

J. russ. chem. Ges. = Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.

Lum. él. = La Lumière électrique.

N. P. = Norwegisches Patent.

Oest.-ung. Zeitschr. Zuckerind. = Oesterreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie.

Oe. P. = Oesterreichisches Privileg.

Pap.-Ztg. = Papier-Zeitung.

Phil. Mag. = The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.

Phil. Trans. = Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

Pogg. Ann. = Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff).

Pogg. Beibl. = Beiblätter zu Poggendorff's Annalen.

Proc. chem. soc. = Proceedings of the royal chemical society of London.

R. P. = Russisches Privileg.

Sch. P. = Schwedisches Patent.

Sucr. ind. = La Sucrerie indigène.

T. = D. Tommasi, Traité d'Electrochimie.

West. El. = Western Electrician (Chicago).

Wied. Ann. = Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge. (G. und E. Wiedemann.)

Wied. Beibl. = Beiblätter zu Wiedemann's Annalen.

Wien. Monatsh. = Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften (Wien).

Wochenschr. Brauer. = Wochenschrift für Brauerei.

Zeitschr. angew. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.

Zeitschr. Chem. = Zeitschrift für Chemie.

Zeitschr. Elektrot. = Zeitschrift für Elektrotechnik (Wien).

Zeitschr. Elektroch. = Zeitschrift für Elektrochemie (Borchers-Nernst).

Zeitschr. physiol. Chem. = Zeitschrift für physiologische Chemie.

Zeitschr. Ver. d. Ing. = Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.

Zeitschr. Zuckerind. Böhm. = Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen.

I. Fettreihe.

1. Kohlenwasserstoffe.

Methan, CH_4, ist von Brodie [1]) beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff erhalten worden. Bei Einwirkung von Inductionsfunken auf Aetherdampf bei 250—300° entstehen nach Klobukow [2]) neben Methan *Aethylen*, *Acetylen*, Kohlenoxyd und Wasserstoff, ähnlich nach Maquenne [3]) bei Einwirkung elektrischer Entladungen auf Methylalkohol. Gladstone und Tribe [4]) stellen Methan durch Einwirkung des Kupfer-Zink-Paares auf ein Gemisch gleicher Raumtheile Methyljodid und Alkohol dar Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumacetat entwickelt sich nach Kolbe [5]) Methan am positiven Pole neben Kohlendioxyd, bei der von geschmolzenem Kaliumacetat nach Lassar-Cohn [6]) neben Wasserstoff und Kohle am negativen Pol. Auch die Elektrolyse einer mit Kaliumacetat versetzten wässerigen Lösung von Methylalkohol [7]) und die von Ameisensäuremethylester [8]) liefert Methan. Bei Zersetzung mancher Car-

[1]) Ann. (1873) 169, 270. — [2]) J. prakt. Chem. (1886) [2], 34, 126. — [3]) Bull. soc. chim. (1882) 37, 298. — [4]) J. Chem. Soc. (1884) 45, 154. — [5]) Ann. (1849) 69, 279. — [6]) Ann. (1889) 251, 358. — [7]) Habermann, Wien. Monatsh. (1886) 7, 259. — [8]) T. 882.

bide, z. B. Aluminium- und Berylliumcarbid, durch Wasser entwickelt sich ebenfalls reines Methan, aus anderen im Gemenge mit Wasserstoff oder *Acetylen.* [1])

Starke Funken zerlegen das Methan nach Berthelot[2]) in graphitartigen Kohlenstoff und Wasserstoff. Daneben entsteht *Acetylen.* Wenn man dieses, sowie es gebildet wird, sofort absorbirt, kann man $^4/_5$ des Methans darin überführen. Absorbirt man es nicht, so wird es schliesslich weiter in seine Elemente zerlegt und bildet daneben theerartige Condensationsproducte. Bei Einwirkung elektrischer Entladungen beobachtete Berthelot[3]) die Entwicklung von wenig Acetylen, von freiem Wasserstoff, polymeren harzartigen Kohlenwasserstoffen und die Entstehung eines Terpentingeruches. Während dunkle elektrische Entladungen auf reines Methan wirkungslos sind, bilden sie nach Maquenne[4]) aus einem Gemenge von Methan mit Sauerstoff oder aus Leuchtgas *Formaldehyd* neben viel *Ameisensäure*, aus einem Gemenge von Methan und Kohlenoxyd nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[5]) *Acetatdehyd*, *Aldol* und Polymere, nach A. de Hemptinne[6]) aldehydartige Substanzen.

Aethan, $C_2H_6 = CH_3 . CH_3$. Im Gemenge mit Kohlendioxyd erhielt Kolbe[7]) Aethan bei der Elektrolyse der Essigsäure und ihrer Salze. Bei der Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absolutem Alkohol erfolgt nach Habermann[8]) die Reaction:

---

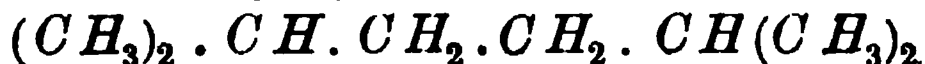
[1]) Vgl. Bd. 2, 1. Abth., S. 150; 2. Abth., S. 16, 64. — [2]) Ann. (1862) 123, 211. — [3]) Compt. rend. (1876) 82, 1360; Berthelot hat auch bei Verwendung eines Gemisches von Methan und Stickstoff theilweise Vereinigung beobachtet. — [4]) Bull. soc. chim. (1882) 37, 298. — [5]) Ber. (1897) 30, 135. — [6]) Bull. Acad. roy. Belge (1897) [3] 34, 269; Chem. Centralbl. (1897) II, 1044. — [7]) Ann. (1849) 69, 279. — [8]) Wien. Monatsh (1886) 7, 541.

$2\,C_2H_3O_2.K + C_2H_5.OH = (C_2H_5)KCO_3 + C_2H_6 + H + CO_2$. Wird der Aethylalkohol durch Methylalkohol ersetzt, so entsteht als Nebenproduct $(CH_3)\,KCO_3$.

Bei Einwirkung elektrischer Entladungen auf Aethan hat Berthelot[1]) *Acetylen* in kleiner Menge, Wasserstoff und polymere harzartige Kohlenwasserstoffe beobachtet, unter dem Einflusse stiller Entladungen A. de Hemptinne[2]) unter Kühlung *Aceton.*

Butan, C_4H_{10}, entsteht nach Bunge[3]) in kleiner Menge neben viel mehr *Aethylen* bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Kaliumpropionatlösung.

Oktane, C_8H_{18}. *Normales Oktan,* $CH_3.(CH_2)_6.CH_3$, entsteht neben *Normal-Butylen* nach Kolbe[4]) bei der Elektrolyse der Lösungen von normalem valeriansaurem Alkali. Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von isovaleriansaurem Kalium bilden sich neben *Diisobutyl* (*2·5 Dimethylhexan*)



$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$$

Isobutylen, etwas *Isobutylisovalerianat,* Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Dekane, $C_{10}H_{22}$. *Diisoamyl, 2·7-Dimethyloktan* $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ erhielten Brazier und Gossleth[5]) aus capronsaurem Alkali, während P. Rohland[6]) aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes *Normaldekan,* $CH_3.(CH_2)_8.CH_3$, gewonnen haben will.

Isobutylhexyl, 8-Methylnonan $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_6.CH_3$

[1]) a. a. O. — [2]) Bull. Acad. roy. Belge (1897) [3] 34, 269; Chem. Centralb'. (1897) II, 1044. — [3]) J. russ. chem. Ges. (1889) 21, 551. — [4]) Ann. (1849) 69,261. — [5]) Ann. (1850) 75, 265. — [6]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 121.

stellte Würtz[1]) aus einem Gemenge von isovaleriansaurem und önanthsaurem Alkali dar.

Normaldodekan, $C_{12}H_{26} = CH_3.(CH_2)_{10}.CH_3$, ist jedenfalls die von Schorlemmer[2]) bei der Elektrolyse von önanthsaurem Alkali erhaltene und *Dihexyl* genannte Flüssigkeit. Auch P. Rohland[3]) hat es durch Elektrolyse einer 5·8%igen Lösung von önanthsaurem Kali mit D_{qcm} = 0·0647 A. rein, bei der einer 15- und 27%igen Lösung im Gemische mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen gewonnen.

Ein **Tetradekan,** $C_{14}H_{30}$, vom Sp. 252—253° bildet sich nach P. Rohland[3]) bei der Elektrolyse einer 29·4%igen Lösung von caprylsaurem Kalium.

Hexadekan, $C_{16}H_{34}$, (normal) entsteht bei der Elektrolyse von Pelargonsäure.

Aethylen, $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$, will Ritchie[4]) bei der Zersetzung von Alkohol durch eine starke Batterie erhalten haben. Es bildet sich bei der Einwirkung von Inductionsfunken auf erhitzten Aetherdampf,[5]) bei der Elektrolyse einer Mischung von Kaliumformiat und -acetat, bei der von bernsteinsaurem Natrium und nach Jahn[6]) bei der von Natriumpropionat. Ferner nach Gladstone und Tribe[7]) durch die Einwirkung eines Kupferzinkpaares auf Aethylenbromid in Gegenwart von Wasser und nach Berthelot[8]) neben wenig *Acetylen* bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Aethan.

Inductionsfunken zerlegen das Aethylen nach P. de Wilde[9]) erst in *Acetylen* und Wasserstoff und ersteres

[1]) Jahresber. Chem. 1855, 575. — [2]) Ann. (1872) 161, 277. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 121. — [4]) J. chim. méd. 1835, 511. — [5]) Vgl. S. 1. — [6]) Wied. Ann. (1889) 37, 430. — [7]) J. Chem. Soc. (1884) 45, 154. — [8]) Compt. rend. (1876) 82, 1360. — [9]) Zeitschr. Chem. (1866) 2, 735.

dann weiter in Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Kohle bildet nach Quét[1]) Wärzchen, die horizontal weiter wachsen. Mit stark ozonisirtem Sauerstoff detonirt das Aethylen nach Houzeau und Renard[2]) selbst in der Kälte heftig.

Propylen, $C_3H_6 = CH_3 . CH : CH_2$. entsteht nach Bunge[3]) bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Kaliumbutyrat und -isobutyrat.

γ-Butylen, $C_4H_8 = (CH_3)_2 . C : CH_2$, hat Kolbe[4]) neben *Diisobutyl* und anderen Producten aus Kaliumisovalerianat gewonnen.

Acetylen, $C_2H_2 = CH : CH$, hat vielleicht schon Morren[5]) erhalten, als er Wasserstoff um Kohlenelektroden eines arbeitenden Ruhmkorff strömen liess. Berthelot[6]) konnte bei der Wiederholung dieser Versuche kein Acetylen nachweisen. Wohl aber gelang ihm dessen Synthese beim Durchleiten von reinem Wasserstoff zwischen zwei Spitzen aus reiner (am besten Knochen-) Kohle, zwischen denen der Lichtbogen überging. Schon vorher hatte er[7]) nachgewiesen, dass Acetylen durch die Einwirkung von Inductionsfunken auf alle Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Amylen, Benzol, Toluol und Anilin, ebenso aus einem Gemenge von Cyan und Wasserstoff, aus Alkohol- und Aetherdampf entsteht. Unter den Producten der Elektrolyse des Alkohols hat schon früher Quet[8]) einen Körper beobachtet, der sicher Acetylen war. P. de Wilde[9]) hat es bei der Einwirkung

---

[1]) Compt. rend. (1858) 46, 903. — [2]) Jahresber. Chem. (1873) 319. — [3]) J. russ. chem. Ges. (1889) 21, 552 u. 554. — [4]) Vgl. S. 3. — [5]) Compt. rend. (1859) 48, 342. — [6]) Ann. chim. phys. (1868) [4] 13, 143. — [7]) Ann. chim. phys. (1862) [3] 67, 52. — [8]) Compt. rend. (1858) 46, 903. — [9]) Zeitschr. Chem. (1866) 2, 735.

des Funkens auf Alkohol, Aether, Aceton, Amylalkohol, Terpentinöl, Benzol und Naphtalin, die in die Barometerleere gebracht waren, unter Abscheidung von Kohle erhalten. Ameisen- und Essigsäure gaben kein Acetylen. Dieses entsteht ferner bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Gemenge der Dämpfe organischer Verbindungen (wie Benzol und Aether) und von Stickstoff. Auch durch Elektrolyse von Alkalisalzen der Bernstein-, Benzoë- und Aconitsäure, sowie nach Kekulé[1]) von Fumar- oder Maleinsäure wird es erhalten. Viele Carbide liefern bei der Zersetzung mit Wasser Acetylen, entweder allein oder im Gemenge mit anderen Kohlenwasserstoffen.[2])

Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in seine Elemente; daneben entsteht nach Berthelot[3]) ein flüssiges und ein festes Polymeres. Letzteres ist nach Thénard[4]) hornartig und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Wasserstoff bildet es unter dem Einfluss elektrischer Entladungen eine braune Verbindung. Funken führen ein Gemenge gleicher Raumtheile Acetylen und Stickstoff in *Blausäure* über.

Allylen, C_3H_4. *Symmetrisches Allylen*, $CH_2:C:CH_2$, will Aarland[5]) bei der Elektrolyse von itaconsaurem, citraconsaurem und mesaconsaurem Kalium, in den beiden ersten Fällen neben wenig *Acrylsäure* und *Mesaconsäure* erhalten haben. Béhal[6]) bestreitet dies.

Gasförmige, flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe oder deren Verbindungen wollen A. Schneller und

[1]) Ann. (1864) 131, 85. — [2]) Vgl. Bd. 2, Abth. I, S. 150. — [3]) a. a. O. — [4]) Jahresber. Chem. 1874, 319. — [5]) J. prakt. Chem. (1872) [2] 6, 265; (1873) 7, 142. — [6]) Ann. chim. phys. (1889) [6] 16, 339.

W. J. Wisse[1]) zur Gewinnung von *Russ* mit hochgespannten (10.000—40.000 V.) Strömen zersetzen. Man muss das Ganze so einrichten, dass die elektrische Entladung quer durch die Masse der Kohlenwasserstoffe oder deren Verbindungen unter Ausschluss der Luft oder anderer die Verbrennung befördernder Stoffe stattfindet. Der Apparat, in dem der Process vor sich geht, besitzt an seinem Boden eine Ableitung nach einem Sammelgefäss, das mit einer Pumpe in Verbindung steht, die die mit Zersetzungsproducten gemischte Flüssigkeit beständig absaugt und nach einer Dampfpresse drückt. Am Ausgang der Dampfpresse befindet sich wieder ein Sammelgefäss, das zur Abkühlung der Flüssigkeiten dient, die nun von neuem wieder in den oberen Theil des Zersetzungsapparates eingeführt werden. Hierdurch kann ein beständiger Kreislauf für eine bestimmte Menge von Rohmaterial erzielt werden, in der Weise, dass aller zersetzbare Kohlenstoff ausgeschieden wird, wodurch z. B. aus Rohpetroleum als Zersetzungsproduct Kienruss gewonnen wird. Hingewiesen sei an dieser Stelle darauf, dass Irvine[2]) die Absetzung des Russes durch Entladungen statischer Elektricität beschleunigen will.

[1]) D. P. 74270 vom 8. 1. 1893. — [2]) Bull. int. de l'él. (1889) 93.

2. Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

Jodoform, CHJ_3, erhält die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)[1] durch Elektrolyse einer warmen Lösung von 50 kg Kaliumjodid in 300 kg Wasser und 30 kg 96%igem Alkohol unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure. Will man statt des so entstehenden krystallinischen Pulvers Krystalle gewinnen, so muss das Kaliumjodid in 20% Alkohol gelöst werden. Nach meinen Beobachtungen und den von A. Neubert[2]) ist es nöthig, der Lösung vor der Elektrolyse Alkalicarbonat zuzusetzen und die Stromdichte so zu wählen, dass das an der Anode abgeschiedene Jod sofort möglichst vollständig in Reaction tritt. Nach K. Elbs[3]) kann man bei Carbonat-Zusatz das Einleiten von Kohlensäure unterlassen. Er arbeitet mit Diaphragma und nimmt als Kathodenflüssigkeit mässig concentrirte Sodalösung, als Anodenflüssigkeit eine Lösung von 10—15 g wasserfreier Soda und 10 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol. Die Kathode besteht aus Nickeldrahtnetz, die Anode aus Platin. Eine hohe Thonzelle dient zugleich als Kühler

---

[1]) D. P. 29771 vom 7. 3. 1884. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4. 268. — [3]) Felix Oettel, Elektroch.m. Uebungsaufg., Halle 1897, S. 53.

für den Alkohol. Man arbeitet bei 60—70° mit $D_{qdm, A.}$ = 1 A., unterbricht nach 2—4 Stunden und lässt das Jodoform krystallisiren. Stromausbeute 60—70%. Nach K. Elbs und A. Herz[1]) verläuft die Umsetzung nach der Gleichung: $CH_3 . CH_2 OH + 10 J + H_2 O = CHJ_3 + CO_2 + 7 HJ$ und nicht nach $CH_3 . CH_2 OH + 8 J + H_2 O = CHJ_3 + HCOOCH + 5 HJ$. Als Nebenproducte entstehen hauptsächlich jodsaures und vielleicht auch etwas überjodsaures Alkali. Nennenswerthe Mengen von unterjodigsaurem Salz finden sich dagegen zu keiner Zeit in der Anodenflüssigkeit vor. *Aethyljodid* war manchmal zu riechen, konnte aber nicht in sicher nachweisbaren Mengen gewonnen werden. Die günstigste Temperatur für die Jodoformbildung liegt zwischen 60 und 70°; auch die Bildung der Jodsäure nimmt unter sonst gleichen Umständen im allgemeinen mit der Temperatur zu. Mit wachsendem Sodagehalte (über 6 g auf 100 ccm) sinkt die Ausbeute an Jodoform schwach, während die an Jodsäure stark ansteigt, weil ein grösserer Theil des Stromes durch die Soda geht und deshalb durch die in Folge der Entladung von CO_3-Jonen verfügbare und anwachsende Sauerstoffmenge mehr Jod oxydirt wird. Aus diesem Grunde wird auch die Ausbeute mit wachsender Kaliumjodid- und Alkoholmenge grösser. Bei Anwendung einer aus 5 g wasserfreier Soda, 10 g Kaliumjodid, 20 ccm Alkohol von 96% und 100 ccm Wasser bestehenden Lösung bei 60° ist eine höhere Anodenstromdichte als 1 A. ungünstig. Nahezu quantitative Ausbeuten erhält man bei continuirlichem Arbeiten, d. h. wenn man allstündlich

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 118.

das abgeschiedene Jodoform entfernt und die Anodenflüssigkeit durch Zusatz von Soda, Kaliumjodid und Alkohol wieder auf den ursprünglichen Gehalt bringt. Lässt man das Diaphragma weg, so wird die reducirende Wirkung des Wasserstoffs die Ausbeute an Jodoform beeinträchtigen. Man erhält aber ziemlich ebenso gute Resultate wie mit Diaphragma, wenn man eine kleine Kathode in genügender Entfernung von der Anode in den oberen Flüssigkeitsschichten anbringt. Anoden aus Nickel sind unbrauchbar. Bei Verwendung von gereinigtem Aceton statt Alkohol trat bald freies Jod auf. Jodirte Ketone waren durch den Geruch erkennbar. Mit dem Jodoform schied sich ein rothbraunes Pulver, aus der Flüssigkeit eine rothbraune Schmiere ab. Wurde die Soda durch Aetznatron ersetzt, so war Jodoform nur am Geruch zu erkennen, und der Elektrolyt färbte sich durch Kondensationsproducte des Acetons rothbraun. Nach F. Foerster und W. Meves[1]) ist die Reduction des Jodoforms durch den an der Kathode entwickelten Wasserstoff nur unwesentlich. Man kann also ohne Thonzelle arbeiten. Da aber in diesem Falle sehr viel Jod sich eher mit dem an der Kathode gebildeten Alkalihydrat umsetzen als Jodoform bilden würde, müssen die Kathoden, die auch aus Blei bestehen können, mit Pergamentpapier umhüllt werden. In diesem Falle kommt man bei Stromdichten bis 3 A. mit Spannungen bis 2·5 V. aus, während man beim Gebrauche einer Thonzelle bis 6 V. nöthig hat. Ausserdem wird freies Alkalihydrat in der Lösung erscheinen, das durch Einleiten von Kohlensäure in das die Jodoformbildung begünstigende Carbonat umgewandelt werden muss. Das

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 268.

Carbonat führt viel schneller als das Hydrat freies Jod in Hypojodit über, und dieses ist für die Jodoformbildung wesentlich. Bildet sich zu viel Hypojodit, so geht es zum Theil in Jodat über und bildet aus dem Alkohol etwas *Essigsäure*. Die Kohlensäure muss in solchem Maasse eingeleitet werden, dass eine kleine Menge Bicarbonat zugegen ist, und die Lösung während der Elektrolyse eine blass- bis strohgelbe Farbe zeigt. Die Stromdichte kann bis 3 A. pro qdm betragen, wird aber mit besserem Erfolge zu 1 A. genommen. Bei continuirlicher Darstellung ist es vortheilhaft, den Kaliumjodidgehalt so lange constant zu halten, bis die Menge des gebildeten Kaliumcarbonats der des ursprünglich vorhandenen Natriumcarbonats etwa gleich kommt (aber durchaus nicht das Fünffache wird), dann den weiteren Kaliumjodidzusatz zu unterlassen und den Rest des Salzes soweit thunlich in Jodoform umzuwandeln.

Die Darstellung von **Chloroform** und **Bromoform** gelingt, auch ohne Einleiten von Kohlensäure, auf die für Jodoform vorgeschriebene Art und Weise nicht, wie viele im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin ausgeführte Versuche beweisen, und wie es K. Elbs und A. Herz [1]) bestätigen.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 118.

3. Alkohole.

Methylalkohol, $CH_4O = CH_3.OH$, liefert bei der Elektrolyse nach Connel[1]) an der Kathode Wasserstoff, bei Zusatz von viel Kaliumhydroxyd unter Gasentwicklung an beiden Elektroden einen Absatz von Kaliumcarbonat unter Rothfärbung der Flüsigkeit. Beim Versetzen des Methylalkohols mit 5% Wasser, das mit einem Viertel Schwefelsäure angesäuert war, und der Einwirkung einer Batterie von 4 Bunsen-Elementen mit oder ohne Diaphragma erhielt A. Renard[2]) an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, ferner *Methylal*, *Methylformiat*, *Methylacetat*, *Essigsäure* und *Methylschwefelsäure*. Letztere entsteht durch Oxydation des Alkohols, die Essigsäure durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf den Alkohol. Jahn[3]) schreibt ihre Bildung Verunreinigungen des Holzgeistes mit Aethylalkohol zu. Bei Elektrolyse eines Gemisches von Methylalkohol mit der gleichen Menge Phosphorsäure konnte A. Renard[2]) die Entstehung von *Methylphosphorsäure* nicht bemerken. Maquenne[4]) hat unter dem Einflusse elektrischer Entladungen neben Wasserstoff und wenig Kohlensäure, *Aethylen* und

---

[1]) Phil. Mag. (1841) 18, 47; Edinb. New Phil. J. 19, 159; Pogg. Ann. (1835) 36, 487; Vgl. a. Jaillard, Compt. rend. (1864) 58, 203. — [2]) Ann. chim. phys. (1879) [5] 17, 290. — [3]) Grundr. Elektroch. Wien 1894, S. 291. — [4]) Bull. soc. chim. (1882) 37, 298.

Acetylen hauptsächlich *Methan* und Kohlenoxyd beobachtet. Durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Methylalkohol unter Zusatz von Kaliumacetat hat Habermann[1]) neben Kohlensäure und Kohlenoxyd *Methan* und *methylkohlensaures* Kalium erhalten.

Aethylalkohol, $C_2H_6O = CH_3.CH_2.OH$, entsteht nach Lapeyrière[2]) aus Eisessig, wenn man diesen im Bunsenelemente an die Stelle der Salpetersäure giebt und den Strom 1 Monat lang schliesst. Auch bei der Elektrolyse eines Gemisches von Acetaten und Glykolaten tritt Alkohol in geringer Menge auf.

Melly[3]) hat Aethylalkohol durch den von 6 Grove-Elementen zwischen zwei nahen Spitzen überspringenden Funken zerlegt. Quét[4]) und Perrot[5]) beobachteten unter der Einwirkung von Inductionsfunken ein schnelles Sauerwerden des Alkohols und die Abscheidung einer beim Erhitzen verpuffenden Substanz neben Kohle. Bildung von Wasser und Kohlensäure konnte nicht wahrgenommen werden. Gas- und Säurebildung hat auch Lommel[6]) bei Einwirkung der Entladungen einer Holtz'schen Maschine auf den in einen Wasserhammer eingeschlossenen Alkohol constatiren können. Maquenne[7]) hat durch Entladungen ein stark aldehydartig riechendes Gas erhalten, das aus Wasserstoff, *Aethan*, *Aethylen*, *Acetylen*, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestand.

Bei der Elektrolyse reinen Alkohols wird nach Connel[8]) nur das Wasser zersetzt; der an der Anode ent-

1) Wien. Monatsh. (1886) 7, 259. — 2) T. 724. — 3) T. 724. — 4) Compt. rend. (1858) 46, 903. — 5) Compt rend. (1858) 46, 180; 47, 851. — 6) T. 725. — 7) Bull. soc. chim. (1882) 37, 298. — 8) Pogg. Ann. (1835) 36, 487; Phil. Mag. (1841) 18, 47; Edinb. New. Phil. J. 19, 159.

wickelte Sauerstoff bildet secundäre Producte. Versetzt man den Alkohol mit wenig Alkali und elektrolysirt mit 6 Bunsen-Elementen, so erhält man nach Quét[1]) dieselben Gase wie bei der Zersetzung durch Hitze (Wasserstoff, *Aethylen*, Kohlenoxyd etc.) und ausserdem *Acetylen*. Wird die Elektrolyse dieses Alkohols zwischen Kohlenelektroden ausgeführt, so bräunt sich nach Bartoli und Papasogli[2]) der Alkohol, und es entstehen etwas *Aldehyd*, den auch schon Jaillard[3]) beobachtete, *Aldehydharz* und *Essigsäure*. Habermann[4]) konnte aus dem Aldehydharz, das auch schon Lüdersdorff[5]) und Connel[6]) beobachtet hatten, einen dem *Zimmtaldehyd* nahe stehenden Körper isoliren. Verdünnter, mit Kaliumacetat versetzter Alkohol lieferte ihm *Aethan*, *äthylkohlensaures Kalium*, Kohlensäure und *Essigäther*. Riche[7]) hat aus einem Gemische von 2 Raumtheilen Alkohol und 1 Raumtheil Salzsäure zuerst *Aldehyd*, dann *Essigsäure* und schliesslich *Trichloressigsäure*, Lüdersdorff[5]) bei Anwendung rauchender Salzsäure chlorhaltige esterartige Verbindungen erhalten. Bei der Elektrolyse gleicher Raumtheile Alkohol und gewöhnlicher Schwefelsäure mit einer Anode aus Platinschwamm beobachtete Becquerel[8]) keine Gasentwicklung und die Bildung von *Essigester*. Jaillard[3]) will bei der Elektrolyse eines Gemenges aus 100 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure an der Anode *Aldehyd* ohne Gasentwicklung erhalten

---

[1]) Compt. rend. (1858) 46, 903. — [2]) N. Cim. (1882) [3], 12, 135; Wied. Beibl. 7, 121. — [3]) Compt. rend. (1864) 58, 203. — [4]) Wien. Monatsh. (1886) 7, 529. — [5]) Pogg. Ann. (1830) 19, 77. — [6]) Pogg. Ann. (1835) 36, 487; Phil. Mag. (1841) 18, 47; Edinb. New. Phil. J. 19, 159. — [7]) T. 728. — [8]) Compt. rend. (1875) 81, 1002 u. ff.

haben. Auch A. Renard[1]) konnte bei der Zersetzung eines mit 5% Wasser, das ein Viertel Schwefelsäure enthielt, gemischten Alkohols an der Anode keine Gasentwicklung beobachten. Als Oxydationsproducte entstanden *Aldehyd*, *Ameisensäure-* und *Essigsäureäthylester*, letzterer in grosser Menge, *Acetal*, *Aethylschwefelsäure* (60% der Schwefelsäure) und *Aethylidenmonoäthylat*, $C_2H_5O.C_2H_4.OH$. Nach Knoblauch riechende Oele erhielt Lüdersdorff[2]), wenn er dem Alkohol Nordhäuser Vitriolöl oder Schwefeltrioxyd zusetzte. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von 3 Raumtheilen Alkohol und 1 Raumtheil Salpetersäure wollen d'Almeida und Déhérain[3]) an der Anode unter Absorption des Sauerstoffs *Aldehyd*, *Essigäther* und *Ameisenäther*, an der Kathode ausser Wasserstoff und Ammoniak auch *Amine* erhalten haben. Mit Elektroden aus Platinschwamm hat Becquerel[4]) ähnliche Elektrolysen ausgeführt, ohne neue Resultate zu erhalten. Wenn A. Renard[1]) 100 ccm Alkohol mit 30 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und syrupartiger Phosphorsäure vermischte und den Strom von 5 Bunsen-Elementen hindurchschickte, erhielt er ohne Gasentwicklung an der Anode dieselben Oxydationsproducte wie bei Verwendung von Schwefelsäure,[5]) mit Ausnahme von *Aethylphosphorsäure*. Schoenbein[6]) meint, die Gasentwicklung ganz nur durch Anwendung einer Anode aus Platinschwamm vermeiden zu können. Bei Zusatz von Natriumäthylat zum Aethylalkohol entstehen durch Elektrolyse nach

---

[1]) Compt. rend. (1875) 80, 105, 286; Ann. chim. phys. (1879) [5] 17, 290. — [2]) Pogg. Ann. (1830) 19, 77. — [3]) Compt. rend. (1860) 51, 214. — [4]) Compt. rend. (1875) 81, 1002 u. ff. Bde. — [5]) S. oben. — [6]) T. 726.

Habermann[1]) dieselben Oxydationsproducte wie bei Zusatz von Schwefelsäure.

Durch den Inductionsfunken wird Alkohol wahrscheinlich unter Bildung von *Aethylen* zersetzt. Ein Gemisch von Alkohol und Sauerstoff liefert unter dem Einflusse dunkler Entladungen nach A. de Hemptinne[2]) *Essigsäure.*

Zur *Rectification von Rohalkoholen,* d. h. zur Zerstörung der Aldehyde, behandelt sie Naudin[3]) erst mit einem Zink-Kupfer-Paare, säuert dann an, elektrolysirt, neutralisirt und rectificirt in Colonnenapparaten. Die bisher unverarbeitbaren Runkelrüben-Phlegmen sollen so 80% eines dem Kornbranntwein an Güte gleichen Alkohols liefern. Zucker und Stärke sollen entfernt werden. Gleichstrom und Wechselstrom sollen sich zur Entfuselung gleich gut bewähren. Man kann auch mit Natriumbisulfit versetzen und daraus durch Wechselströme schweflige Säure erzeugen. Andreoli[4]) lässt den aldehydhaltigen Alkohol in den als Kathodenkammer geschalteten, mit Eisenfeilspänen oder Kupfergaze gefüllten Zwischenraum zwischen einem äusseren Eisen- und einem inneren Thoncylinder treten. Letzterer enthält Kohle oder Platin in Kochsalzlösung. Die Elektrolyte werden durch Pumpwerke erneuert. Zum Sterilisiren von alkoholhaltigen Flüssigkeiten wollen sie W. Spilker, H. Bendel, M. Hahn und C. Löwe[5]) in continuirlichem Strome durch ein elektrisches oder magnetisches Feld leiten. Die Kraftlinien müssen dabei nach E. J. Fraser[6]) senkrecht zur Bewegungsrichtung der

[1]) Wien. Monatsh. (1886) 7, 529. — [2]) Bull. Acad. roy. Belge (1897) [3] 34, 269; Chem. Centralbl. 1897, II, 1044. — [3]) T. 729; El. (1888) 21, 769. — [4]) E. P. 18597/1891. — [5]) D. P. 58157 vom 12. 12. 1889. — [6]) D. P. 58689 vom 23. 3. 1890; vgl. auch El. Rev. (1890) 27, 339.

Flüssigkeit stehen. Diese fliesst durch schlangenförmig gebogene Röhren. Ein metallischer Stromleiter ist durch deren Mitte hindurchgeführt oder umgiebt die Röhren als Mantel. Auf das Verfahren von Lamal[1]) sei verwiesen.

Zum *Reifen der Weine* behandelt sie F. Mengarini[2]) nach dem Vorgange von Blaserna und Carpine mit Strömen von 4 A. Das Bouquet vermehrte sich bei jeder Behandlung. An den Platin-Elektroden setzten sich Albuminate ab. Etwas Alkohol verdampft, etwas oxydirt sich. Die Farbe wird geändert und jedenfalls Sterilisation hervorgebracht. Die Gefässe bestehen aus 6 cm langen und 12·5 cm weiten Glascylindern, durch deren Ebonit-Verschlusskappen die Kupferelektroden und die Zu- und Abflussrohre gehen. Zur Behandlung von 300 hl in 24 Stdn. sind 6 nebeneinander geschaltete Gruppen von je 2 hintereinander geschalteten Apparaten in Gebrauch. Verwendet wird ein Strom von 36·65 A. und 113·5 V. Auch der Säuregehalt des Weines soll[3]) im Kathodenraume verringert werden können, wenn man mit Strömen von 35—40, besser von 120—260 Milli-A. arbeitet. Der Wein kommt in ein cylindrisches Thongefäss von 1 hl Inhalt, auf dessen Boden eine Kohlenscheibe von 30 cm Durchmesser als Kathode liegt. In dem Halse des grossen Gefässes gleitet eine kleine Thonröhre. Sie ist unten durch Pergamentpapier geschlossen, auf dem die Kohlenanode liegt und mit verdünntem Alkohol gefüllt. Hilgard[4]) umwindet die wohl verschlossenen Glasflaschen, in denen sich der Wein befindet, mit einer doppelten Kupferspule und schickt mehrmals 3–6 Wochen lang Ströme von 0·25–0·5 A.

---

[1]) B. P. 76591. — [2]) El. (1888) 20, 530. — [3]) El. (1891) 26, 533. — [4]) El. World (1887) 10, 185.

hindurch. Trübe Weine behandelt Martinotti[1]) 3 Stunden lang mit dem Strom von 4 Bunsen Elementen. Auf das amerikanische Patent von Vetter (1880), nach dem Turell[2]) arbeitet, sei verwiesen. C. W. Brunson[3]) will die alkoholhaltigen Flüssigkeiten vor der Einwirkung der Elektricität erst auf eine ihrem Gefrierpunkte nahe Temperatur abkühlen. Die Weine werden dadurch gealtert und transportfähiger gemacht, ihr Säuregehalt wird vermindert; Branntweine werden von unangenehm schmeckenden Bestandtheilen befreit und milder. Auch Hume[4]) kühlt. Bailly[5]) setzt Absynth während des Stromdurchganges dem Sonnenlicht aus. Bei dem Apparate von M. Stein und A. Wolf[6]) fliesst die alkoholische Flüssigkeit in regulirbarer Stärke durch zwei Röhren auf zwei Platinplatten, die auf drei Seiten aufgebogen sind und nach der Mitte zu, wo sie durch einen engen oder weiter zu machenden Schlitz getrennt sind, Gefälle besitzen. Beim Durchströmen durch diese Oeffnung schliesst die Flüssigkeit den Stromkreis. L. Müller[7]) bringt einen Apparat in das Fass, der aus einem Gehäuse mit elektrischem Heizkörper, einem Rohre, das zur Aufnahme der Drahtleitungen dient, und einer Contactbüchse mit mehreren Contactstellen besteht. Durch entsprechende Stöpselung kann der Strom entweder durch den Heizkörper oder einen Theil davon oder zum Gehäuse oder durch Heizkörper und zum Gehäuse gleichzeitig geleitet werden, so dass das Gehäuse entweder als Wärmequelle oder als Elektrode oder für beide Zwecke zugleich dient.

[1]) Elettricità. 1890, 409. — [2]) West. El. (1891) 9, 344. — [3]) A. P. 479781 vom 2. 8. 1892. — [4]) E. P. 13890/1892. — [5]) Bull. int. de l'él. (1892) 198. — [6]) D. P. 86650 vom 5. 4. 1895. — [7]) D. P. 90835.

A. de Méritens[1]) will einen alternirenden Strom von 12—15.000 Wechseln in der Minute verwenden und dem Spiritus Ammoniak, Anilin, Phenylendiamine oder deren Salze zusetzen, um Verbindungen mit den Aldehyden des Spiritus zu erzeugen. Auch Natriumbisulfit kann[2]) zugesetzt werden. Ein Wechselstrom erzeugt Schwefeldioxyd, das die Aldehyde und Ketone reducirt, während Natriumsulfat entsteht. Für Würze wird eine cylindrische Elektrode aus verzinntem Kupfer benutzt. Um Erwärmung zu vermeiden, werden hochgespannte schwache Ströme verwendet, die während der ganzen Dauer der Gährung oder bei besserer Würze einige Stunden lang einwirken. Nach Mériten's Verfahren hat Pollet[3]) Algierweine mit den Strömen einer Wechselstrommaschine von 25 V. und 116 Perioden behandelt, wobei sie durch eine enge Röhre mit Silberplatten Elektroden flossen. Das Ferment soll zerstört und der Wein haltbarer werden. Rivière[4]) fand so behandelte kranke Weine säuerlich; nach 2 Jahren hatten Säure und Extract abgenommen; aber es war ein eigenthümlicher Geruch und Geschmack vorhanden. Fassproben waren noch weniger angenehm; sie hatten deutlichen Fass- und Holzgeschmack.

R. Eisenmann[5]) filtrirt den Rohspiritus durch poröses Eisen, das elektropositiv erregt wird. Nach G. Foth[6]) vermögen Wechselströme, die durch eine nicht zersetzbare Flüssigkeit gehen, in der Hefe suspendirt ist, diese nicht zu tödten. Diese Wirkung kommt haupt-

---

[1]) E. P. 16947 vom 26. 10. 1889. — [2]) E. P. 14162/1889; vgl. a. S. 16. — [3]) El. (1890) 26, 225. — [4]) Elektrot. (1890) 9, 373. — [5]) D. P. 17924 vom 18. 6. 1881. — [6]) Wochenschr. Brauer. (1890) 7, 51.

sächlich nur dem bei der Zersetzung der Flüssigkeit auftretenden Ozon zu. Die Elektricität kann daher zur Conservirung gegohrener Flüssigkeiten. wenn ihre chemische Beschaffenheit ungeändert bleiben soll, nicht dienen. ausser wenn durch die Wechselströme ein Erwärmen. also Pasteurisiren beabsichtigt wird. Becker[1]) benutzt als Anode die Innenwand des Bottichs, alsKathode ein horizontal gespanntes und mit Leinen überzogenes Drahtnetz.

Auch Ozon ist zum Entfuseln und Reifmachen von Spiritus vorgeschlagen worden, so von Broyer und Petit[2]), J. Leslie[3]) und R. Eisenmann[4]), der den Alkohol dabei erwärmt und die durch das Ozon gebildeten leicht flüchtigen Oxydationsproducte dann durch einen Luftstrom herausbläst. Bei zu langer Einwirkung liegt die Gefahr der Oxydation des Alkohols vor. Saint-Martin[5]) lässt Bier ozonisirten Sauerstoff entgegenströmen und zerstäubt es dann durch Aneinanderprallen zweier Flüssigkeitsströme.

Nach Moller[6]) werden verschiedene Mikroorganismen nur durch verschieden grosse, jeder Gattung eigenthümliche Stromstärken getödtet. Man kann auf diese Weise Hefe nicht nur frei von Verunreinigungen erhalten, sondern man ist auch im Stande, durch Anwendung der entsprechenden stets gleichen Stromstärke die gewünschte Hefenart dauernd zu erhalten und vor dem Degeneriren zu schützen. Diese Beobachtungen, die sich auf eine Reihe von im Kleinen ausgeführten Versuchen stützen, verwerthet der Verfasser für Brennerei-

---

[1]) A. P. 493809. — [2]) Bull. intern. de l'él. (1887) 180; El. Anz. (1887) 312. — [3]) E. P. 8277 vom 18. 5. 1889. — [4]) D. P. 15686. — [5]) E. P. 22113 1891. — [6]) Oest.-ung. Zeitschr. Zuckerind. 1895; Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 118.

zwecke in folgender Weise: Die Maische wird nach dem Verzuckerungsprocess direct auf eine Anstelltemperatur von 18—15°C. gekühlt. Während der Abkühlung lässt man einen elektrischen Strom bis zur Stärke von 5 A., je nach Concentration der Maische, auf letztere einwirken. Sehr vortheilhaft sind Aluminiumplatten als Anoden, da Aluminiumsalze die Ernährung der Hefe günstig beeinflussen sollen. Die zur Anstellung dienende Mutterhefe wird ebenfalls mit einem Strom von der für die bestimmte Hefenart passenden Stärke elektrisirt, indem das Metallgefäss in den positiven Stromkreis eingeschlossen wird. Die Einwirkung hat so lange zu geschehen, bis alle fremden Fermente in der Hefe getödtet sind; meistens genügen 15 Minuten bei einer Stromstärke von circa 5 A. Die nunmehr reine Hefe wird mit gekühlter Maische vorgestellt und während der sofort eintretenden rapiden Hefenvermehrung noch mit demselben positiven Strom behandelt. Hiedurch wird eine grosse Menge reiner und kräftiger Hefe erzeugt, die, der übrigen Maische zugesetzt, in dieser eine reine Gährung und rasches Hefenwachsthum hervorruft. Im weiteren Verlauf erhält man dann eine absolut spaltpilzfreie Hefe von einer ganz bestimmten, immer gleichen specifischen Form, die in der Hauptmaische nur eine reine, günstig verlaufende Gährung erzeugen kann. Die Vortheile dieses Verfahrens fasst Moller dahin zusammen: 1. Da die Säuerung wegfällt, wird der Brennereiprocess einfacher und kürzer. 2. Infolgedessen und durch die Verhinderung von Nebengährungen sind die Materialverluste geringer und wird eine Mehrausbeute von wenigstens 5% erzielt. 3. Normale Gährung ohne Schaumbildung.

4. Man erhält eine reine Hefe, deren Zellen zum grössten Theil die gewünschte Form haben. 5. Durch Entwicklung von Sauerstoff an der Anode wird die Vermehrung der Hefe günstig beeinflusst und das Lüften entbehrlich gemacht. 6. Der erzielte Alkohol ist rein und fuselfrei, also werthvoll.

Das Hefewaschwasser und die vergohrenen Würzen der Presshefe mischt Giegold[1]) mit Kalk, lässt absetzen, neutralisirt, entalkoholisirt und zersetzt, wobei sich ein guter Dünger abscheiden soll.

Schlempe kann[2]), wenn ein möglichst concentrirtes Product ohne Membran unter Reinhaltung der Elektroden elektrolysirt wird, um etwa 10% an Carbonat angereichert werden. Durch Elektrolyse unter Zusatz von Metallsalzen lässt sich wahrscheinlich auch der Ammoniakgehalt erhöhen.

Aus **Propylalkohol,** C_3H_8O, und **Butylalkohol,** $C_4H_{10}O$, hat Habermann[3]) analoge Oxydationsproducte wie aus Aethylalkohol erhalten.

Aethylenglykol, $C_2H_6O_2 = OH.CH_2.CH_2.OH$, (10g auf 80ccm Wasser, das mit 4ccm Schwefelsäure versetzt ist) liefert nach A. Renard[4]) bei 36stündiger Einwirkung eines von 4 Bunsen-Elementen kommenden Stromes an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlensäure, während im Elektrolyten *Trioxymethylen*, *Glycolsäure*, *Ameisensäure* und eine der gewöhnlichen isomere *Glycose* gebildet werden. Dieselben Producte giebt Glycol, das auf 10g mit 4ccm

---

[1]) D. P. 60372. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 578. — [3]) Siehe S. 14. — [4]) Ann. chim. phys. (1879) [5], 17, 303 u. 313; Compt. rend. (1875) 81, 188; (1876) 82, 562.

einer Mischung gleicher Theile Wasser und Phosphorsäure versetzt ist.

Glycerin, $C_3 H_3 O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$, das zu zwei Dritteln seines Volumens mit Wasser versetzt ist, das mit einem Zehntel Schwefelsäure angesäuert wurde, oder das auf 100 ccm 30 ccm eines Gemisches gleicher Theile Wasser und syrupöser Phosphorsäure enthält, giebt nach A. Renard[1]) bei 48stündiger Elektrolyse analoge Producte wie das Glycol, nämlich ausser den Gasen *Trioxymethylen*, ein Polymeres, das der gewöhnlichen *Glycose* isomer ist, *Ameisensäure, Essigsäure* und *Glycerinsäure*. Bei mehrtägiger Elektrolyse gehen Trioxymethylen und Glycose in *Oxalsäure* über, bei noch längerer Dauer diese, Ameisen- und Essigsäure in Kohlensäure. A. Bartoli und G. Papasogli[2]) erhielten mit Kohlenanode und Platinkathode *Trioxymethylen*, *Ameisensäure*, *Glycerinsäure*, eine gummiartig-syrupöse *Glycose* $C_6 H_{10} O_5$, wobei die positive Elektrode unter Niederfallen von Kohlenpulver und *Mellogen* stark angegriffen wurde, bei schwach alkalischem[3]) oder angewärmtem Glycerin hauptsächlich *Acroleïn*[4]) und *Acrylsäure*[5]). Graphitelektroden lieferten dieselben Producte, nur von der weniger zerstörten Anode *Graphitsäure*. Bei Platinelektroden bildet sich viel mehr *Ameisensäure*. A. Voigt[6]) konnte ausser der Bildung von *Acrylsäure* die von *Propionsäure* nachweisen. Zusatz von Aceton vermindert, von Antimonchlorür er-

---

[1]) Ann. chim. phys. (1879) [5] 17, 303 u. 313; Compt. rend. (1875) 81, 188; (1876) 82, 562. — [2]) Gazz. chim. ital. (1883) 13, 287. — [3]) Vgl. a. Bizzarini u. Campani, Gazz. chim. ital. (1883) 13, 490. — [4]) Vgl. a. Werther, J. prakt. Chem. (1863) 88, 151; Renard, Compt. rend. (1876) 82, 562. — [5]) N. Cim. (1882) [3], 12, 135. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 107.

höht die Leitfähigkeit. Es entstehen dann *Ameisensäure*, *Acrylsäure*, *Acroleïn*, *Oxyisobuttersäure*, *Propionsäure* und *Dichlorpropionaldehyd*. Nach W. E. Stone und H. N. Mc. Coy[1]) wird Glycerin in saurer Lösung durch schwache Ströme (weniger als 0·3 A.) zu dem Aldehyd oxydirt, der aber wegen weiterer Oxydation zu Säuren nicht isolirt werden konnte. Eine neutrale Lösung wird bald sauer und verhält sich dann wie diese. Alkalische Lösungen lieferten ähnliche oder die gleichen zuckerartigen Condensationsproducte des *Glycerinaldehyds*, die E. Fischer zur Synthese der Glycose benutzte. Auch *Glycerinsäure* wurde erhalten; die inactive Modification konnte nicht in die optischen Componenten gespalten werden.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH)[CH(OH)]_2CH_2.OH$. Ueber seine Elektrolyse in alkalischer Lösung haben Bizzarini und Campani[2]) gearbeitet.

Die sechswerthigen Alkohole und die Zuckerarten liefern bei der Elektrolyse entsprechende mehr und weniger weit oxydirte Producte.

Mannit, $C_6H_{14}O_6 = CH_2(OH).[CH(OH)]_4.CH_2(OH)$ giebt bei der Elektrolyse einer Lösung, die 15 g Mannit und 10 ccm Schwefelsäure in 200 ccm Wasser enthält, in 36 Stdn. mit 4 Bunsen-Elementen nach A. Renard[3]) an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff und im Elektrolyten *Trioxymethylen*, *Ameisensäure*, *Oxalsäure*, eine *Glycose* (*Mannitose*?) und eine Säure $C_6H_8O_8$ (*Aldehyd der Saccharinsäure*?). Saccharin- und Mannitsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

[1]) Am. Chem. J. (1893) 15, 656. — [2]) Gazz. chim. ital. (1883) 13, 490. — [3]) Ann. chim. phys (1879) [5], 17, 316.

4. Aether.

Aethyläther, $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$, konnte von Melly[1]) durch die Funken, die bei häufiger Unterbrechung eines Stromes von 6 Grove-Elementen zwischen zwei nahe bei einander stehenden Drähten übergingen, zerlegt werden. P. de Wilde[2]) konnte beim Durchgange von Inductionsfunken durch Aether, der sich in einer Barometerleere befand, Abscheidung von Kohlenstoff und Entwicklung von Gasen, unter denen sich *Aethylen* befand, feststellen. Truchot[3]) hat ferner (ohne Barometerleere) die Entwicklung von Aethylen, *Methan* und Wasserstoff beobachtet. Perrot[4]) hat bei Behandlung des durch Funkenzersetzung aus Aether erhaltenen Gases mit Brom eine bei 135—140° siedende Flüssigkeit von süssem Geschmack und chloroformähnlichem Geruch, $C_3H_5Br_3$, die mit *Tribromhydrin* isomer ist, gewonnen. Nach Klobukow[5]) werden aus Aetherdampf, der auf 250—300° erhitzt ist, durch Inductionsfunken Kohlenoxyd, Wasserstoff, *Methan, Aethylen* und *Acetylen* gebildet.

[1]) T. 738. — [2]) Zeitschr. Chem. (1866) 2, 735. — [3]) Compt. rend. (1877) 84, 714. — [4]) Compt. rend. (1858) 46, 180. — [5]) J. prakt. Chem. (1886) [2] 34, 126.

5. Ester.

Methylschwefelsäure,



$$CH_4SO_4 = CH_3O . SO_2 . OH,$$

giebt in 20%iger Lösung (in 5%iger viel langsamer) durch Elektrolyse mit 4 Bunsen-Elementen nach A. Renard[1]) am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff im Gemenge mit wenig Kohlenoxyd und noch weniger Kohlensäure, ferner *Ameisensäure*, *Trioxymethylen* und freie Schwefelsäure. Es bildet sich intermediär *Formaldehyd*, der sich zum Theil polymerisirt, zum Theil zu Ameisensäure oxydirt.

Trichlormethylschwefelsaures Kalium elektrolysirte Bunge.[2]) Er erhielt an der Kathode Wasserstoff und Aetzkali, an der Anode Sauerstoff, Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure und Ueberchlorsäure.

Trichlormethylsulfonsaures Kalium,



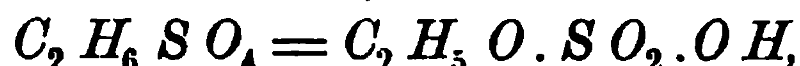
$$CCl_3 . SO_2 . OK,$$

lieferte Kolbe[3]) in neutraler concentrirter wässeriger Lösung am negativen Pole anfangs keinen Wasserstoff, sondern Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Haben sich diese Säuren in grösserer Menge gebildet, so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff, während an der Anode Krystalle von Kaliumperchlorat entstehen.

---

[1]) Ann. chim. phys. (1879) [5], 17, 289; vgl. a. Compt. rend. (1880) 90, 175 u. 531; (1881) 92, 965. — [2]) Ber. (1870) 3, 911. — [3]) J. prakt. Chem. (1854) 62, 311.

Aethylschwefelsäure,



$$C_2 H_6 S O_4 = C_2 H_5 O . S O_2 . O H,$$

die bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Alkohol entsteht, giebt nach A. Renard [1]) in 20%iger Lösung an der Anode nur Sauerstoff, ferner *Essigsäure*, eine Spur *Ameisensäure*, *Aldehyd* und Schwefelsäure. In concentrirterer Lösung entsteht mehr Essigsäure, in verdünnterer scheint der Sauerstoff keine Oxydationswirkungen auszuüben, sondern entweicht unter Ozonisirung.

Das Kaliumsalz spaltet sich nach Hittorf [2]) bei der Elektrolyse in K und $O . S O_2 . O C_2 H_5$. Beim Arbeiten mit Diaphragma erhielt Guthrie [3]) an der Kathode Wasserstoff und Kaliumhydroxyd, an der Platinanode unter Sauerwerden des Elektrolyten Sauerstoff und Oxydationsproducte des *Aethyls*, *Aldehyd* und Kohlensäure. Eine amalgamirte Zinkplatte überzog sich mit einer nichtleitenden Haut, die Guthrie als *äthylschwefelsaures Zink*, Hittorf aber als Zinkhydroxyd anspricht, das sich aus dem äthylschwefelsaurem Zink durch Einwirkung der aus dem Kathodenraume hinüber diffundirten Kalilauge bildet.

Isoamylschwefelsaures Kalium, $C_5 H_{11} . K S O_4$, liefert nach Guthrie [4]) an der Anode Sauerstoff *Baldriansäure* und Schwefelsäure.

Aethylphosphorsäure, $C_2 H_7 P O_4 = C_2 H_5 O . P O . (O H)_2$, giebt nach A. Renard [1]) am positiven Pole Kohlendioxyd, *Aldehyd* und Phosphorsäure.

Isoamylphosphorsaures Kalium lieferte Guthrie [4]) *Baldriansäure* und Phosphorsäure.

---

[1]) a. a. O. — [2]) Pogg. Ann. (1859) 106, 530. — [3]) Ann. (1856) 99, 64. — [4]) a. a. O.

6. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Natriumäthyl- und -amylmercaptan, $C_2H_6S = C_2H_5 . SH$ und $C_5H_{12}S = C_5H_{11} . SH$, geben nach Bunge[1]) an der Kathode Wasserstoff und Natriumhydroxyd, an der Anode *Aethyl-* und *Amylbisulfür.*

Isäthionsaures Kalium, $C_2H_5 . KSO_4 = OH . CH_2 . CH_2 . SO_3K$, liefert am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff und die freie Säure.

---

[1]) Ber. (1870) 3, 911.

7. Säuren.

a) Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Bei der Elektrolyse werden die Fettsäuren so gespalten, dass an der Kathode der Wasserstoff des Carboxyls, an der Anode der Rest auftritt. Dieser Rest zerfällt dann nach Kolbe,[1] Bourgoin[2] und Lassar-Cohn[3] weiter. In verdünnter Lösung wird ein Theil der Säure regenerirt, in concentrirter oder bei Abwesenheit von Wasser tritt hauptsächlich die Reaction

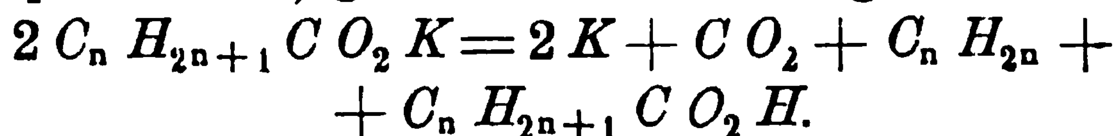


$$2\,C_n H_{2n+1} COO = C_n H_{2n+1} \,.\, C_n H_{2n+1} + 2\,CO_2$$

auf, während in den meisten Fällen die Umsetzung

$$2\,C_n H_{2n+1} COO = C_n H_{2n+1} \,.\, COO \,.\, C_n H_{2n+1} + CO_2$$

nur in ganz untergeordnetem Maasse stattfindet. Ausnahmen hat Kolbe[1] bei der Valeriansäure, Jahn[4] bei der Ameisensäure nachgewiesen. J. Hamonet[5] macht darauf aufmerksam, dass 1. sich in manchen Fällen kein oder fast kein gesättigter Kohlenwasserstoff bildet, vielmehr 2. der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$ das Hauptproduct ist, gemäss der Gleichung



$$2\,C_n H_{2n+1} CO_2 K = 2\,K + CO_2 + C_n H_{2n} + \\ + C_n H_{2n+1} CO_2 H.$$

Ferner bildet sich 3. immer Alkohol mit n—1 Kohlen-

---

[1]) Ann. (1849) 69, 257 ff. — [2]) Ann. chim. phys. (1868) [4], 14, 157. — [3]) Ann. (1889) 251, 335. — [4]) Wied. Ann. (1889) 37, 408. — [5]) Compt. rend. (1896) 123, 252.

stoffatomen. Seine Menge kann ein Drittel des gesammten Reactionsproductes ausmachen. Er entsteht entweder aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxylgruppen oder durch Verseifung des Aethers, der sich nach der Gleichung

$$2 C_n H_{2n+1} CO_2 K = 2 K + CO_2 + C_n H_{2n+1} CO_2 C_n H_{2n+1}$$

bildet. In kleiner Menge erhält man auch noch weiter condensirte Körper.

Ameisensäure, $CH_2O_2 = H.CO_2H$, entsteht nach A. Figuier[1]) und P. de Wilde[2]) durch Einwirkung elektrischer Funken auf Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff, Kohlensäure und Methan, sowie Sauerstoff und Alkohol. Aus einem Gemenge von Sauerstoff und Methan hat sie Maquenne[3]) durch dunkle elektrische Entladungen neben Essigsäure erhalten. Auf dieselbe Weise gewannen sie S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[4]) in dem Berthelot'schen Ozonisator[5]) durch einen Strom von 3—5 A. und etwa 70 V., der einen grösseren Ruhmkorff'schen Apparat passirte, aus Kohlenoxyd oder -dioxyd und Wasser,[6]) sowie aus Kohlendioxyd und Wasserstoff. Durch Reduction von Kohlendioxyd erhält man sie nach Royer[7]) auch, wenn man das Gas in Wasser leitet, durch das ein elektrischer Strom geht. Ameisensäure kann ferner durch Reduction vieler anderer organischer Verbindungen erhalten werden, so von Aethylenglykol, Glycerin, Mannit, Alkylschwefelsäure und von verschiedenen α-Oxycarbonsäuren. Ersetzt

---

1) T. 683. — 2) Bull. soc. chim. (1866) 5, 267. — 3) Bull. soc. chim. (1888) 39, 306; 40, 60. — 4) Ber. (1897) 30, 135. — 5) Vgl. Bd. 2, Abth. 1, S. 68. — 6) Vgl. a. A. de Hemptine, Bull. Acad. roy. Belge (1897) [3] 34, 269; Chem. Centralbl. (1897) II, 1044. — 7) Compt. rend. (1869) 69, 1374; (1870) 70, 731; Zeitschr. Chem. (1870) N. F. 6, 175, 318.

man im Bunsen-Elemente die Salpetersäure durch Oxalsäure, so wird diese unter Entwicklung von Wasserstoff, aber ohne Bildung von Kohlensäure zu Ameisensäure reducirt. Diesen schon von Royer[1]) angegebenen Weg, bei organischen Elektrolysen ohne äussere Stromquelle auszukommen, hat später W. Löb[2]) von neuem eingeschlagen, um die lange Versuchsdauer und die schlechte Ausbeute zu umgehen.

Durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf Ameisensäure hat Maquenne[3]) Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff erhalten. Die Menge des Kohlenoxyds vermindert sich von 46·3% bei 2—3 mm Druck auf 25·4% bei 100 mm, während sich die Mengen Kohlensäure und Wasserstoff von 28·4 beziehungsweise 25·3% auf 38·5, beziehungsweise 36·1% vermehren. In der Barometerleere erzeugen Inductionsfunken nach P. de Wilde[4]) aus Ameisensäure kein Acetylen. Bei der Elektrolyse concentrirter Ameisensäure mit niedrigen Stromdichten (Platinblechelektroden) erhielt A. Brester[5]) an der Anode ein Gemisch von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Kohlensäure, bei der mit hohen Stromdichten (Drahtelektroden) von 1 Vol. Sauerstoff und 4 Vol. Kohlensäure (Stromquelle 6 Bunsen-Elemente). Im letzteren Falle ist die Raummenge des Wasserstoffs viel kleiner als die doppelte des Anoden-Gasgemisches. Nach Bourgoin[6]) ist bei der Elektrolyse verdünnter Ameisensäure (1 Vol. : 2 Vol.)

---

[1]) Compt. rend. (1869) 69, 1374; (1870) 70, 731; Zeitschr. Chem. (1870) N. F. 6, 175, 318. — [2]) Ber. (1896) 29, 1390. — [3]) a. a. O. — [4]) a. a. O. — [5]) Arch. néerland. des Sc. ex. (1866) 1, 296; Nouv. Sér. (1866) 28, 60; Zeitschr. Chem. (1866) 2, 60. — [6]) Ann. chim. phys. (1868) [4], 14, 157; (1870) 21, 264; (1871) 22, 361. Der verwendete Apparat dürfte nicht ganz einwandfrei sein; vgl. a. Bunge, Ber. (1876) 9, 1598.

die primäre Reaction: $CH_2O_2 = (CHO + O) + H$; die secundäre $2(CHO + O) = CO_2 + CH_2O_2$. In concentrirter Lösung würde statt dessen die Umsetzung $(CHO + O) + (CHO + O) = H_2 + 2CO_2$ erfolgen. Der Kohlensäure ist etwas Sauerstoff beigemengt. Säuert man noch verdünntere Ameisensäure mit Schwefelsäure an, so giebt sie nach A. Renard[1]) an der Anode neben Kohlensäure Kohlenoxyd. Boungné[2]) stellte fest, dass die Menge der Kohlensäure mit den für die Oxydation günstigen Bedingungen wächst, nämlich mit der Erhöhung der Concentration und der Temperatur des Elektrolyten, mit der Vergrösserung der Elektrodenflächen[3]) und der Abnahme der Stromdichte. Auch Bartoli und Papasogli[4]) haben Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung der Ameisensäure angestellt.

Ameisensaures Alkali entsteht bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoff bei Gegenwart von Alkalibicarbonat. Die Zersetzung erfolgt nach A. Brester[5]) und Bourgoin[5]) ähnlich wie die der freien Säure. An den Platinelektroden bildet sich ein leichter rothbrauner Niederschlag. A. Bartoli und G. Papasogli[5]) haben an Anoden aus Kohle *Mellogen*, an solchen aus Graphit *Graphitsäure* erhalten. In concentrirter wässeriger Lösung wird nach Jahn[6]) der Anoden-Sauerstoff vollständig zur Oxydation der Ameisensäure zu Kohlensäure verbraucht, so dass diese allein auftritt.

---

[1]) Ann. chim. phys. (1878) [5], 17, 289. — [2]) T. 746. — [3]) Vgl. dagegen S. 81. — [4]) Gazz. chim. ital. (1883) 13, 22 u. 28. — [5]) a. a. O. — [6]) Wied. Ann. (1889) 37, 408.

Kupferformiat liefert mit schwachen Strömen ein Gemisch von Kupferoxydul und basischem Salz; *Uranformiat* an der Kathode das Oxyd $U_3 O_4$. *Methylformiat* giebt nach Maquenne [1]) durch elektrische Entladungen im Vacuum Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Kohlensäure und wenig Aethylen.

Formylchlorid haben S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch [2]) durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Kohlenoxyd und Salzsäure, ähnlich *Formamid* aus Kohlenoxyd und Ammoniak erhalten.

Essigsäure, $C_2 H_4 O_2 = CH_3 . CO_2 H$, bildet sich neben Ameisensäure beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Alkoholdämpfen und Sauerstoff, sowie Methan und Kohlensäure. Auch bei der Elektrolyse von Alkohol, allein oder im Gemenge mit Salpetersäure entsteht nach d'Almeida und Déhérain [3]) Essigsäure, ferner aus Glycerin und Aethylschwefelsäure.

Durch elektrische Entladungen wird Essigsäure nach Maquenne [4]) wie durch Hitze zerlegt in Wasserstoff, *Methan*, Kohlenoxyd, Kohlensäure, *Aethylen* und *Acetylen.* Mit steigendem Drucke wächst die Menge des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds. In der Barometerleere entsteht nach P. de Wilde [5]) kein Acetylen. Ersetzt man im Bunsen-Elemente die Salpetersäure durch Eisessig und schliesst kurz, so erfolgt nach Lapeyrière [6]) Reduction zu Alkohol. Eisessig leitet schlecht. Bei der Zersetzung

[1]) Bull. soc. chim. (1883) 39, 306; 40, 60. — [2]) Ber. (1897) 30, 135; vgl. S. 30. — [3]) Compt. rend. (1860) 51, 214. — [4]) Bull. soc. chim. (1883) 39, 306; 40, 60. — [5]) Bull. soc. chim. (1866) 5, 267. — [6]) T. 721, 749.

mit 900 Bunsen-Elementen erhielten Lapschin und Tichanowitsch[1]) an der Kathode neben wenig Gas amorphen verästelten Kohlenstoff, an der Anode Kohlenoxyd und Kohlensäure. Verdünnte Säure entwickelt nach A. Brester[2]) unter Einwirkung des Stromes von 6 Bunsen-Elementen an der positiven Platinelektrode reinen Sauerstoff. Bourgoin[3]) hat durch 4 Bunsen-Elemente (in verdünnterer Säure?) daneben Kohlensäure, die mit etwas Kohlenoxyd gemengt war, beobachtet. Eine Säure, die auf 25 ccm Eisessig 40 ccm Wasser und 4 ccm Schwefelsäure enthielt, lieferte A. Renard[4]) neben Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd noch *Ameisensäure.*

N. W. Lepetschkin Söhne in Iwanowo Woznessensk reinigen seit 1893 Essigsäure durch Elektricität nach einem geheim gehaltenen, von F. A. Eremin[5]) erfundenen Verfahren.

Alkaliacetat in concentrirter wässeriger Lösung giebt nach Kolbe[6]) bei der Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff und Alkalihydroxyd, an der Anode Kohlensäure und *Aethan.* Die daneben in kleiner Menge secundär entstehenden Producte[7]) sind in ihrer Natur nach der Stromdichte und der Temperatur des Elektrolyten verschieden. Kolbe[8]) beobachtete *Methyläther* und *Methylacetat*; Kolbe und Kempf[9]) Kohlensäure, *Aethan, Aethylen, Methylessigäther* und *Methylameisenäther*; Bourgoin[8]) nur Kohlensäure und Kohlenoxyd; Jahn[10])

[1]) Neue Petersb. Acad. Bull. 4, 81; Chem. Centralbl. 1861, 613. — [2]) Arch. néerland. des Sc. ex. (1866) 1, 296; Nouv. Sér. (1866) 28, 60; Zeitschr. Chem. (1866) 2, 60. — [3]) Ann. chim. phys. (1868) [4], 14, 157; (1870) 21, 261; (1871) 22, 361. — [4]) Ann. chim. phys. (1878) [5] 17, 289. — [5]) Zeitschr. Elektrot. (1895) 13, 357. — [6]) Ann. (1849) 69, 279. — [7]) Vgl. Kekulé, Ann. (1864) 131, 79. — [8]) a. a. O. — [9]) J. prakt. Chem. (1871) [2] 4, 46. — [10]) Grundr. Elektroch. Wien 1895. S. 292.

bei Verwendung nahezu gesättigter 0° warmer Natriumacetatlösungen und sehr geringen Stromdichten nur Kohlensäure und *Aethan*. T. S. Murray[1]) fand Aceton, Methyloxyd, Aethylen und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe nicht unter den Producten der Elektrolyse. Die Menge des Aethans nimmt mit zunehmender Verdünnung der Acetatlösung, Steigerung der Temperatur, Vergrösserung der Anodenfläche und Verminderung der Stromdichte ab. In sehr verdünnten Lösungen wird an der Anode nur Sauerstoff entwickelt. Gegenwart von Essigsäure oder Alkali drückt die Aethanmenge herab. Das Aethan entsteht nicht durch theilweise Oxydation der Essigsäure, sondern durch Zusammenwirkung der Gruppen $CH_3 . CO_2$. Aus den Lösungen äquivalenter Mengen Kalium-, Natrium- und Calciumacetat werden gleiche Mengen Aethan erhalten. Besteht die Anode aus Silber, so bilden sich auf ihr Nobili'sche Ringe, besteht sie aus Kohle, beziehungsweise aus Graphit, so erhält man an ihr nach A. Bartoli und G. Papasogli[2]) *Mellogen*, beziehungsweise *Graphitsäure*. Eine alkalische Kaliumacetatlösung giebt nach Bourgoin[3]) an der Anode reinen Sauerstoff, wenn sie auf 1 Mol. Acetat 1 oder mehrere Mol. Kaliumhydroxyd enthält, dagegen Gemenge von Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und *Aethan*, wenn das Verhältniss 2 : 1 ist. Ein Gemenge von Acetat und Formiat liefert ausser den zuletzt genannten Gasen eine kleine Menge *Aethylen*, aber keine Spur von Methan. Bei der Elektrolyse von wasserfreiem Kaliumacetat in absolutem Aethylalkohol erfolgt nach Habermann[4])

[1]) Proc. chem. soc. 1891, 134. — [2]) Gazz. chim. ital. (1883) 13, 22 u. 28. — [3]) a. a. O. — [4]) Wiener Monatsh. (1886) 7, 541.

die Reaction nach der Gleichung: $2\,C_2H_3O_2 . K +$ $+ 2\,C_2H_5 . OH = (C_2H_5)KCO_3 + 2\,C_2H_6 + H_2$: in Methylalkohol entsteht $CH_3 . KCO_3$. Geschmolzenes Kaliumacetat giebt nach Lassar-Cohn[1]) an der Kathode *Methan*, Wasserstoff und Kohle, an der Anode Kohlendioxyd.

Nach E. Bauer[2]) liefert die Elektrolyse von Acetaten der Metalle constanter Valenz (Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, Calcium, Zink und Aluminium), wenn die wässerige Lösung nicht zu verdünnt und die Stromdichte nicht zu gering ist, in der Kälte an der Anode Gase, die hauptsächlich Aethan und Kohlensäure, und zwar um so mehr, je höher die Stromdichte ist, enthalten. Sauerstoff und Ester *(Methylacetat)* sind in geringer Menge vorhanden. Bei Calcium, Magnesium und Kalium entstehen nicht unbedeutende Mengen *Aethylen*, bei Natrium, Ammonium und Zink nur sehr untergeordnete. In Siedhitze liefert die Elektrolyse an Gasen fast nur Sauerstoff neben wenig Kohlensäure und sehr wenig *Aethan*. Die Bildung von *Aethylen*, *Methylacetat* und *Ameisensäure* tritt dagegen stark zurück. Metalle mit mehreren Valenzen nehmen bei der Elektrolyse die höhere an. Dieser Uebergang erfolgt ausser beim Chrom durch Anlagerung des Anions an das ursprüngliche Metallacetat.

Kupferacetat liefert nach V. Dupré[3]) in concentrirten Lösungen durch starke Ströme metallisches Kupfer, in verdünnten Lösungen nach Schützenberger[4]) eine

[1]) Ann. (1889) 251, 358. — [2]) Dissert. Giessen 1897; Wied. Beibl. (1897) 21, 601. — [3]) Arch. ph. nat. (1857) 35, 98. — [4]) T. 759.

allotrope Modification, nach V. Dupré[1]) und Wiedemann[2]) braune oder rothe Niederschläge, die Oxyd enthalten; in Lösungen, die vorher gekocht sind, nach V. Dupré[1]) an der Anode, namentlich wenn sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt, dunkelgrüne oder -gelbe Ablagerungen eines basischen Salzes. An Silberanoden bilden sich Nobili'sche Ringe. Die basischen Salze $[(C_2 H_3 O_2)_2 Cu]_2 Cu(OH)_2 + 5 H_2 O$ und $(C_2 H_3 O_2)_2 Cu [Cu(OH)_2]_2$ geben mit starken Strömen metallisches Kupfer, mit schwächeren Kupferoxydul.

Bleiacetat-Lösungen lassen metallisches Blei an der Kathode und Peroxyd an der Anode fallen.

Ceroacetat giebt nach C. Erk[3]) basisches Salz.

Uranacetat zersetzt sich nach E. F. Smith[4]) unter Bildung des Oxyds $U_3 O_4$ an der Kathode.

Manganacetat liefert nach Despretz[5]) Superoxyd an der Anode.

Monochloressigsäure zerfällt nach Kolbe[6]) unter der Einwirkung des Kathoden-Wasserstoffs in Essigsäure und Salzsäure. Nach Bunge[7]) entsteht in alkalischer Lösung an der Anode nur Kohlendioxyd, in saurer ausserdem Chlor.

Trichloressigsäure giebt dieselben Producte und nach K. Elbs[8]) ausserdem den *Trichlormethylester*, $C Cl_3 . C O_2 . C Cl_3$. Dieser wird nach K. Elbs und K. Kratz[9]) am besten so dargestellt, dass als Anodenflüssigkeit eine concentrirte wässerige Lösung eines Gemisches aus un-

---

[1]) Arch. ph. nat. (1857) 35, 98. — [2]) Pogg. Ann. (1858) 104, 162. — [3]) Zeitschr. Chem. (1871) 7, 100. — [4]) Am. Chem. J. (1885) 7, 329; vgl. a. Bd. 2, Abth. 2, S. 120. — [5]) Compt. rend. (1857) 45, 449. — [6]) Ann. (1849) 69, 279. — [7]) J. russ. chem. Ges. (1892) 1, 690. — [8]) J. prakt. Chem. (1893) [2] 47, 104. — [9]) J. prakt. Chem. (1897) [2] 55, 502.

gefähr gleichen Theilen trichloressigsaurem Natrium und Zink und als Anode Platin verwendet und mit D_{qdm} = 40—50 A. unter Kühlung mit Eiswasser elektrolysirt wird. Nach je einer Viertelstunde wird der in farblosen Krystallen ausgeschiedene Ester abfiltrirt und nach dreimaliger Elektrolyse die Anodenflüssigkeit erneuert und die verbrauchte als Kathodenflüssigkeit verwendet. Die Ausbeute beträgt, auf die angewendete Strommenge berechnet, 10—30% der Theorie.

Cyanessigsaures Kalium konnte G. E. Moore[1] unter Bildung von Wasserstoff und Kalilauge an der Kathode, sowie von Kohlensäure, wenig Stickstoff und *Aethylencyanid* an der Anode zersetzen.

Propionsäure, $C_3 H_6 O_2 = C_2 H_5 . C O_2 H$, wird nach A. Voigt[2]) bei der Elektrolyse von Glycerin gebildet. Eine concentrirte wässerige Lösung von Natriumpropionat zerfällt nach Jahn[3]) durch Ströme geringer Dichte in Wasserstoff, *Aethylen* und Kohlendioxyd. Ausserdem entsteht sehr wenig *Butan*, das schon bei geringer Verdünnung der Salzlösung ganz verschwindet. Auch bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes konnte Bunge[4]) nur wenig Butan nachweisen.

Propionsäureäthylester erhielten v. Miller und Hofer[5]) durch Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumacetat und Kaliumäthylmalonat in wässeriger Lösung, das die kleine Anode umgab, während sich Kaliumcarbonat an der Kathode befand in einem besonders construirten Apparat mit Strömen von 1·7—1·9 A. und

[1]) Ber. (1871) 4, 519. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 107. — [3]) Wied. Ann. (1889) 37, 430; Grundr. Elektroch. Wien 1895, S. 293. — [4]) J. russ. chem. Ges. (1889) 21, 551. — [5]) Ber. (1895) 28, 2427; Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 55.

21 V. Die Ausbeuten sind sehr schlecht; der Elektrolyt färbt sich stark braun durch Oxydation des Malonsäureesters. Auf ähnliche Weise haben sie aus Gemischen von fettsauren Salzen und Dicarbonsäuremonoestern auch andere Fettsäureester synthetisch aufgebaut. Das Verhältniss des fettsauren Salzes zum Esterkaliumsalz ist am besten 3 : 1.

Buttersäuren, $C_4 H_8 O_2$. Die *normale Buttersäure* $CH_3(CH_2)_2 . CO_2H$, die concentrirt schlecht leitet, liefert bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes nach Bunge[1]) wesentlich *Propylen* und sehr wenig *Butan*. J. Hamonet[2]) hat in Lösungen von 1·08—1·12 specifischem Gewicht mit E = 6—8 V. und J = 4—5 A. unter Verwendung grosser und kleiner Anoden ausser Propylen *Isopropylalkohol, Buttersäureisopropylester* und complicirte Producte, die beim Kochen mit Lauge verharzten, aber kein Hexan und keinen Propylalkohol erhalten.

Den *Aethylester* gewannen v. Miller und Hofer[3]) bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von gemischtem Kaliumpropionat und Kaliumäthylmalonat, oder von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat an der kleinen Anode mit J = 2—2·5 A. und E = 11—12 V. In letzterem Falle beträgt die Ausbeute 69% der theoretischen.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2 . CH . CO_2H$, giebt bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes dieselben Resultate wie die normale Säure. Isohexan entsteht nach Bunge[1]) nicht, dagegen bildet sich nach

---

[1]) J. russ. chem. Ges. (1889) 21, 554; vgl. S. 3. — [2]) Compt. rend. (1896) 123, 252. — [3]) Vgl. S. 38.

J. Hamonet *Propylen*, *Isopropylalkohol*, *Isobuttersäureisopropylester* und ein zwischen 130° und 160° siedendes pfefferartiges Oel.

Valeriansäuren, $C_5 H_{10} O_2$. Die *normale Valeriansäure*, $CH_3(CH_2)_3 . CO_2H$, entsteht nach Drechsel [1]) bei der Elektrolyse von Phenol mit Wechselströmen. In concentrirter Lösung leitet sie schlecht.

Den *Aethylester* gewinnen v. Miller und Hofer [2]) aus einem Gemische von Kaliumbutyrat und Kaliumäthylmalonat oder von Natriumpropionat und Kaliumäthylsuccinat mit J = 2·6—1·8 A. und E = 13—11 V.

Isovaleriansäure, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CO_2H$, giebt bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes nach Kolbe [3]) neben Wasserstoff als Hauptproduct *Diisobutyl*, ferner Kohlensäure, *Isobutylen* und etwas *Isobutylisovalerianat* (?). A. Brester [4]) erhielt durch den Strom von 6 Bunsen-Elementen Kohlensäure. Isobutylen und Sauerstoff.

Säuren $C_6 H_{12} O_2$. Die *normale Capronsäure*, $CH_3(CH_2)_4 . CO_2H$, liefert bei der Elektrolyse der concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes mit 6 Bunsen-Elementen nach Brazier und Gossleth [5]), sowie Würtz [6]) *Diisoamyl* und wahrscheinlich etwas *Capronsäureamylester*, nach P. Rohland [7]) *Normaldekan*. Lässt man Wechselströme mit 70maligem Polwechsel in der Secunde auf eine mit Magnesiumbicarbonat versetzte wässerige Lösung von Magnesiumcapronat wirken, so entstehen nach

---

[1]) J. prakt. Chem. (1843) 29, 229. — [2]) Vgl. S. 88. — [3]) Ann. (1849) 69, 257; vgl a. Tichanowitz, Chem. Centralbl. 1861, 613. — [4]) Jahresber. Chem. (1859) 86; (1866) 87. — [5]) Ann. (1850) 75, 265. — [6]) Ann. chim. phys. (1855) [3, 44, 291. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 121.

Drechsel [1]) *Buttersäure*, *Valeriansäure*, eine *Oxycapronsäure*, *Adipinsäure*, *Glutarsäure*, *Bernsteinsäure* und *Oxalsäure*.

Den *Aethylester* haben v. Miller und Hofer [2]) aus der wässerigen Lösung eines Gemisches von Kaliumbutyrat und Kaliumäthylsuccinat mit J = 1·85 A. und E = 13 V. erhalten. Die Ausbeute ist gut. Aehnlich entsteht

Isobutylessigsäureäthylester, $C_8 H_{16} O_2 = (CH_3)_2 . CH . (CH_2)_2 . CO_2 C_2 H_5$, aus Kaliumisobutyrat und Kaliumäthylsuccinat durch J = 1·7—2·7 A. und E = 10—15 V.

Normale Heptylsäure, Oenanthsäure, $C_7 H_{14} O_2 = CH_3 . (CH_2)_5 . CO_2 H$, liefert bei der Elektrolyse der concentrirten Kaliumsalzlösung mit 6 Bunsen-Elementen nach Brazier und Gossleth [3]) Wasserstoff, Kohlensäure, Kaliumcarbonat und -bicarbonat, *Dihexyl* (Sp. 202°) und einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{12} H_{24}$ (*Triisobutylen?*). Aehnlich erhielt P. Rohland [4]) bei der Elektrolyse einer 5·8%igen Lösung von heptylsaurem Kalium mit D_{qcm} = 0·0647 A. *Normaldodekan*, $C_{12} H_{26}$, vom Sp. 215°, mit dem das Dihexyl jedenfalls identisch ist. Aus 15- und 27%igen Lösungen wird ausserdem ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ vom Sp. 145° erhalten. Die Bildung eines Esters von der Formel $CH_3 . (CH_2)_5 . CO_2 C_6 H_{13}$ konnte nicht nachgewiesen werden.

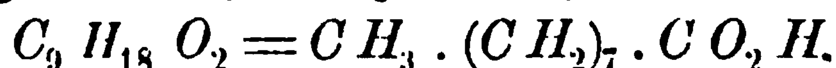
Ein Gemenge von önanthsaurem mit isovaleriansaurem Alkali liefert nach Würtz [5]) bei der Elektro-

[1]) J. prakt. Chem. (1886) [2], 34, 135. — [2]) Vgl. S. 38. — [3]) Ann. (1850) 75, 265. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 121. — [5]) Ann. chim. phys. (1855) [3], 44, 291.

lyse *Isobutylhexyl*, mit essigsaurem Alkali *Methyl-Caproyl.*

Normale Caprylsäure, $C_8 H_{16} O_2 = CH_3 . (CH_2)_6 . CO_2 H$, lässt nach P. Rohland [1]) bei der Elektrolyse einer 29·4⁰/₀igen Lösung ihres Kaliumsalzes *Tetradekan* $C_{14} H_{30}$ vom Sp. 252—253⁰ entstehen.

Pelargonsäure, Nonylsäure,



$$C_9 H_{18} O_2 = CH_3 . (CH_2)_7 . CO_2 H,$$

giebt ähnlich wie Oenanthsäure nach Bouis *Dioctyl.*

Palmitinsäure, $C_{16} H_{32} O_2$, leitet geschmolzen den Strom nicht. Eine Schmelze ihres Natriumsalzes giebt nach A. Brester [2]) an beiden Elektroden Gasentwicklung.

Stearinsäure, $C_{18} H_{36} O_2$, ist ebenfalls ein Nichtleiter, ebenso die

Fette und fetten Oele. Um diese zu reinigen, verwenden F. B. Aspinall, R. W. Hoar und G. H. Wise [3]) den elektrolytisch erzeugten Wasserstoff. Sie bringen das mit Kochsalzlösung oder verdünnter Schwefelsäure emulgirte Oel in den Kathodenraum, während Salz- oder Säurelösung in den davon durch ein Diaphragma geschiedenen Anodenraum kommt. E = 6 V. Bringt man das Oel in den Anodenraum, so kann es gebleicht werden. Desruelles [4]) verwendet Anoden, die durch die freien Säuren des Oels angreifbar sind und unangreifbare Kathoden. Die Anoden können aus Magnesium, Zink oder Eisen, die Kathoden aus Aluminium oder Kohle bestehen. Um den Widerstand möglichst zu verringern, nimmt man viele Elektroden mit grosser Ober-

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 121. — [2]) Bull. soc. chim. (1866) 8, 23. — [3]) D. P. 80935 vom 28. 8. 1894; E. P. 18767 vom 6. 10. 1893. — [4]) F. P. 251363 vom 31. 10. 1895.

fläche. Schwahn[1]) umgiebt den Cylinder, in dem das geschmolzene Fett durch Batterie-Elektroden elektrisch behandelt wird, mit einem anderen auf Schienen rollenden Cylinder, durch dessen hohle Achse Dampf eintritt. Hume[2]) kühlt.

Zum Reinigen und Bleichen verwendet W. Lobach[3]) hochgespannte Inductionsströme. V. J. Kuess[4]) will durch den elektrischen Strom die Reinigung bei der Destillation mit Wasserdampf unterstützen. Er hängt in die Retorte durchlöcherte Aluminium-Elektroden ein. Der aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff verbindet sich mit den sich bildenden Kohlenwasserstoffen, wodurch der unangenehme Geruch und der üble Geschmack der Terpentinreihe verschwinden. Mit der Stärke des elektrischen Stromes nimmt die Güte der Producte zu. Die Destillation geht viel rascher als gewöhnlich vor sich. Diese Vortheile können noch erhöht werden durch Anordnung eines elektrischen Ueberhitzers am Boden der Retorte. Durch den Wechsel der Pole wird die Beschaffenheit der Destillationsproducte verändert, sodass man z. B. trocknendes oder nicht trocknendes dickes oder auch flüssiges Harzöl erhalten kann. Der Dampf wird in die Retorte bis zur vollständigen Beendigung der Destillation eingeführt, was bisher unmöglich war. Auch Ozon ist zur Reinigung vorgeschlagen worden, z. B. von W. H. Wayland[5]). Saint-Martin[6]) behandelt Oel auf dieselbe Weise wie Bier mit ozonisirtem Sauerstoff.

---

1) A. P. 873691. — 2) E. P. 13980 1892. — 3) A. P. 563288 vom 7. 7. 1896. — 4) D. P. 87485 vom 16. 8. 1895. — 5) E. P. 8367 vom 25. 4. 1893. — 6) Vgl. S. 20.

Gebrauchte Schmieröle lässt Dunderctale[1]) durch eine Lage feiner Eisenfeilspähne fliessen, die von einer Magnetisirungsspule umgeben sind und als Elektromagnete die feinen Eisentheile, die das Oel aufgenommen hat, zurückhalten. Lowden[2]) behandelt gebrauchtes Schmieröl, um es von metallischen Verunreinigungen zu befreien, nachdem es durch eine durchlöcherte Röhre am Boden eines mit Wasser gefüllten Cylinders eingetreten ist, mit einem elektrischen Strome. Die Anoden sind oben, die kegelförmige Kathode ist unten angebracht.

Firniss will Pfanne[3]) elektrolytisch herstellen, indem er Leinöl mit verdünnter Schwefelsäure innig mischt und 2—3 Stdn. lang Strom durchleitet. Brocard[4]) *verseift* Fettkörper unter Beihilfe der Elektricität.

Acrylsäure, $C_3 H_4 O_2 = CH_2 : CH . CO_2 H$, hat Aarland[5]) bei der Elektrolyse von Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure erhalten. Sie kann auch gewonnen werden, wenn man nach A. Voigt[6]) verdünntes Glycerin (1 : 4) mit J = 2—3 A. (Gesammtelektrodenfläche 56 cm^2) und 100 V. 20 Min. elektrolysirt. Dabei erhöht sich die Temperatur auf 75°.

α-Crotonsäure, $C_4 H_6 O_2 = \begin{matrix} H . C . CH_3 \\ \cdot\cdot \\ H . C . CO_2 H \end{matrix}$, wurde in Form ihres Esters durch v. Miller[7]) bei der Elektrolyse eines Gemisches des Kaliumsalzes des Tri-

---

[1]) El. World (1887) 10, 55. — [2]) El. Rev. N.-Y. (1892) 19, 280. — [3]) D. P. 71493; A. P. 501578. — [4]) F. P. 185630. — [5]) J. prakt. Chem. (1872) [2]. 6, 265; (1873) [2], 7, 142. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 108. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 56.

carballylsäuremonoäthylesters mit Kaliumacetat gewonnen.

Methacrylsäure, Methyl-Propensäure, $C_4 H_6 O_2 = CH_2 : C(CH_3) . CO_2 H$, erhielten Brown und Walker[1]) aus Aethylkaliumdimethylmalonat.

Undecylensäure, $C_{11} H_{20} O_2 = CH_2 : CH(CH_2)_8 . CO_2 H$, liefert nach P. Rohland[2]) bei der Elektrolyse einer mässig concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes mit $D_{qcm} = 0{\cdot}06475$ A. ein öliges Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Oelsäure, $C_{18} H_{34} O_2 = C_{14} H_{29} . CH:CH. CH_2 . CO_2 H$, giebt ähnlich bei Zersetzung des Kaliumsalzes in 5%iger Lösung ein Gemenge ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

b) Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Bei Elektrolyse der Oxysäuren spaltet nach W. v. Miller und J. Hofer[3]) der Säurerest Kohlensäure ab und der elektrolytische Rest wird oxydirt. Die α-Oxysäuren liefern dabei Aldehyde oder Ketone. Auch bei den β-Hydroxysäuren tritt Oxydation, dann aber vielleicht auch Condensation ein. Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation über das erste $- CHOH -$, das in CO_2 oder CO verwandelt wird, weg; der Rest erleidet die gewöhnliche Oxydation. Auch J. W. Walker[4]) hat bei der Elektrolyse von Monooxysäuren die verschiedensten Reactionsproducte, meist einbasische Säuren und deren Aldehyde erhalten. Dieselben Resultate er-

[1]) Ann. (1893) 274, 56. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 122. — [3]) Ber. (1894) 27, 461. — [4]) J. chem. soc. 1896, 45, 1278.

geben sich, wenn die Hydroxyl- durch Aethoxylgruppen ersetzt werden.

Glycolsäure. $C_2 H_4 O_3 = OH . CH_2 . C O_2 H.$ bildet sich bei der Elektrolyse von Oxalsäure an der Kathode. Wird die Lösung von 30 g Natriumglycolat in 38 ccm Wasser mit J = 1 A. und kleiner Anode zersetzt, so entsteht nach J. Moog[1]) viel Kohlendioxyd, weniger Kohlenoxyd und ziemlich wenig Sauerstoff, ferner viel *Formaldehyd* und daneben etwas *Ameisensäure*. In verdünnter Lösung bildet sich wenig Formaldehyd. Walker[2]) will, wie aus dem Natriumsalz des Glycolsäureäthyläthers, *Acetaldehyd* erhalten haben.

Methyläthergiycolsäure, $C_3 H_6 O_3 = CH_3 O . C H_2 . CO_2 H.$ lieferte B. Fraas[3]) bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Natriumsalzes (3 : 2) mit J = 1 A. und kleiner Anode Kohlendioxyd, *Formaldehyd*, etwas *Ameisensäure* und *Methylal*; in verdünnter Lösung auch viel Kohlenoxyd neben Formaldehyd und Ameisensäure, sowie etwas *Methylalkohol*.

α-Oxyproprionsäure, gewöhnliche inactive Aethylidenmilchsäure, $C_3 H_6 O_3 = CH_3 . CH (OH) . C O_2 H.$ giebt nach A. Brester[4]) bei der Elektrolyse der verdünnten Lösung mit 6 Bunsen-Elementen an der Kathode siebenmal soviel Gas als an der Anode. Letzteres besteht aus Sauerstoff (4 Vol.) und Kohlensäure (1 Vol.). Auch bei der Elektrolyse der concentrirten Kaliumsalzlösung wurden letztere Gase, aber viel mehr Kohlensäure als Sauerstoff, gefunden. Ferner bildete sich *Alde-*

[1]) Ber. (1894) 27, 467. — [2]) J. chem. soc. (1896) 65, 1278. — [3]) Ber. (1894) 27, 469. — [4]) Arch. néerland. des Sc. ex. (1866) 1, 296; Arch. Nouv. Sér. (1866) 28, 60; Bull. soc chim. (1866) 8, 23.

hydharz. Kolbe[1]) hatte schon früher die Entstehung von Kohlensäure und *Acetaldehyd*, den auch J. Walker[2]) erhielt, nachgewiesen. J. Moog[3]) bekam ausserdem etwas *Ameisensäure*, in verdünnter Lösung auch Kohlenoxyd, in schwach alkalischer statt Aldehyd *Aldol* und *Crotonaldehyd*.

Paramilchsäure, Rechts-, Fleischmilchsäure verhält sich bei der Elektrolyse der concentrirten Natriumsalzlösung ebenso wie die inactive Modification.

Hydracrylsäure, $C_3H_6O_3 = OH.(CH_2)_2.CO_2H$, liefert Kohlensäure, Kohlenoxyd, viel Harz und etwas *Ameisensäure.*

α-Oxybuttersäure, $C_4H_8O_3 = CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$, giebt Kohlensäure, *Propionaldehyd* und etwas *Ameisensäure*;

β-Oxybuttersäure, $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, Kohlensäure, Kohlenoxyd, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe und im Elektrolyten neben viel Harz *Crotonaldehyd* und etwas *Ameisensäure*;

Oxyisobuttersäure, $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H$, *Aceton* und Kohlensäure, in der verdünnten (1 : 10) Natriumsalzlösung auch Kohlenoxyd. Die Säure erhielt A. Voigt[4]) aus verdünntem Glycerin (1 : 4), das mit Antimonchlorid versetzt war, durch 10 Minuten lange Elektrolyse mit E = 100 V. und J = 2—3 A. bei 56 cm² Elektrodenfläche.

c) Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

αβ- (gewöhnliche) Glycerinsäure, $C_3H_6O_4 = OH.CH_2.CH(OH).CO_2H$, giebt nach B. Fraas[5]) bei

[1]) Ann. (1860) 113, 244. — [2]) J. chem. soc. (1896) 65, 1278. — [3]) Ber. (1894) 27, 468. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 108. — [5]) Ber. (1894) 27, 469.

der elektrolytischen Zersetzung ihrer Natriumsalzlösung Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, *Formaldehyd* und *Ameisensäure*.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O = CO_2H.CO_2H + 2\,H_2O$, erhielt Drechsel[1]) bei der Elektrolyse von Phenol in schwefelsaurer Lösung und von normaler Capronsäure mit Wechselströmen. Bei der Zersetzung ihrer concentrirten Lösung mit 6 Bunsen-Elementen bekam A. Brester[2]) an der Anode 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff. Bourgoin[3]) konnte beim Arbeiten mit 4 Bunsen-Elementen Sauerstoff nicht erhalten; er wurde vollständig zur Oxydation verbraucht. Nach N. Bunge[4]) wächst die Sauerstoffmenge mit zunehmender Stromdichte und vermindert sich mit wachsender Anodenfläche, Concentration und Temperatur der Lösung. Die drei letzteren Factoren sind also die für eine vollständige Oxydation der Oxalsäure günstigen.[5]) A. Renard[6]) hat bei der Elektrolyse einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung an der Anode nur ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd nachweisen können. Ersetzt man die Salpetersäure im Grove-Element durch Oxalsäure und schliesst kurz, so entsteht nach Royer[7]) unter Wasserstoff-, aber ohne Kohlensäureentwicklung *Ameisensäure*. Balbiano und

[1]) J. prakt. Chem. (1843) 29, 229; vgl. a. S. 40. — [2]) Arch. neerland. des Sc. ex. (1866) 1, 296; Arch. Nouv. Sér. (1868) 28, 60; Bull. soc. chim. (1866) 8, 23; Jahresber. Chem. 1863, 87. — [3]) Ann. chim. phys. (1870) 21, 264; Compt. rend. (1868) 67, 97. — [4]) Ber. (1876) 9, 78. — [5]) Vgl. F. Oettel, Zeitschr. Elektroch. (1894) 1, 90. — [6]) Ann. chim. phys. (1878) [5] 17, 289. — [7]) Compt. rend. (1869) 69, 1374; (1870) 70, 731; Zeitschr. Chem. (1870) N. F. 6, 175, 318.

Alessi[1]) konnten die Oxalsäure elektrolytisch zu *Glycolsäure* reduciren.

Kaliumoxalat giebt in wässriger Lösung durch den Strom von 4 Bunsen-Elementen an der Anode nach Bourgoin[2]) und Jahn[3]) Kohlensäure, der sich bei längerer Elektrolyse durch die Zersetzung der an der Kathode entstehenden Kalilauge Sauerstoff beimengt. Dieselben Gase liefert nach Daniell und Miller[4]) das saure Salz. A. Bartoli und G. Papasogli[5]) haben aus neutraler concentrirter Lösung Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, sowie *Mellogen* bei Verwendung von Kohlenanoden und *Graphitsäure* an Graphitanoden erhalten. In alkalischer Lösung geht nach Bourgoin[2]) die Elektrolyse leichter. Zuerst entwickelt sich an der Anode nur sehr langsam reiner Sauerstoff, dann wird die Gasentwicklung lebhafter und tritt Kohlensäure auf, während der Sauerstoff spärlicher wird und allmählich ganz verschwindet; zuletzt zeigt er sich wieder.

Ammoniumoxalat wird in wässeriger Lösung erst in Wasserstoff und Ammoniumhydrocarbonat zerlegt. Letzteres spaltet sich dann in Ammoniak und in Kohlensäure.

Oxalsäuremonoäthylester giebt bei der Elektrolyse seines Kaliumsalzes nach Brown und Walker[6]) Kohlensäure und *Aethylen.*

Malonsäure, $C_3 H_4 O_4 = C H_2 (C O_2 H)_2$, bildet sich nach Drechsel[7]) bei der Behandlung von schwefel-

[1]) Gazz. chim. ital. (1882) 12, 190; Ber. 15, 2236. — [2]) a. a. O. — [3]) Wied. Ann. (1889) 37, 435. — [4]) Phil. Trans. (1844) 57; Pogg. Ann. 64, 27. — [5]) Gazz. chim. ital. (1886) 15, 461. — [6]) Ann. (1893) 274, 70. — [7]) J. prakt. Chem. (1843) 29, 229.

saurer Phenollösung mit Wechselströmen. Sie zerfällt nach Bourgoin[1]) in concentrirter Lösung durch den Strom von 4 Bunsen-Elementen in Wasserstoff, Sauerstoff und wenig Kohlensäure. Die Zersetzung erfolgt aber sehr langsam.

Alkalimalonat giebt an der Anode Malonsäure, die sich zu einem Zehntel weiter zersetzt in Kohlensäure (85·8%), Sauerstoff (9·7%) und Kohlenoxyd (4·5%). Das Verhältniss dieser Gase bleibt während der ganzen Elektrolyse constant. H. v. Miller[2]) konnte vorwiegend nur Kohlensäure neben Malonsäure nachweisen. In stark alkalischer Lösung des Natriumsalzes wird die Malonsäure nach Bourgoin[1]) vollständig oxydirt unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser.

Kaliumäthylmalonsäureester lieferte A. Crum Brown und J. Walker[3]) in ziemlich concentrirter Lösung (1·5—2 : 1) mit hoher Anodenstromdichte (J = 3—5 A.) *Bernsteinsäurediäthylester.*

Natriumdiäthylmalonsäureester giebt nach Mulliken[4]) in alkoholischer Lösung *Aethantetracarbonsäureester*, nach Weems[5]) *Diäthyläthantetracarbonsäureester.* Analog liefert *Natriumdimethylmalonsäureester* in alkoholischer Lösung *Dimethyläthantetracarbonsäureester.*

Ferner haben A. Crum Brown und v. Walker[3]) erhalten aus:

Aethylkalium - Methylmalonat die beiden symmetrischen *Dimethylbernsteinsäuren* vom Sm. 193 und 121°;

[1]) Ann. chim. phys. (1857) [4], 14, 157; Compt. rend. (1880) 90, 606. Bull. soc. chim. (1880) 33, 417. — [2]) J. prakt. Chem. (1879) N. F. 19, 328. — [3]) Ann. (1891) 261, 107; (1893) 274, 41. — [4]) Am. Chem. J. (1893) 15, 323. — [5]) Am. Chem. J. (1894) 16, 569.

Aethylkalium-Aethylmalonat die beiden symmetrischen *Diäthylbernsteinsäuren* vom Sm. 192° und 130°;

Aethylkalium-Dimethylmalonat die *Tetramethylbernsteinsäure* und daneben *Methylacrylsäure*;

Aethylkalium-Diäthylmalonat statt der erwarteten Tetraäthylbernsteinsäure den um C_2H_4 davon verschiedenen neutralen Körper $C_{14}H_{26}O_4$, daneben *Aethylcrotonsäure.*

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$, entsteht nach Drechsel[1]) bei der Einwirkung von Wechselströmen auf schwefelsaure Phenollösung und auf Capronsäure. Die elektrolytische Oxydation findet nach Kekulé[2]) und Bourgoin[3]) nur sehr schwer statt. Ein kleiner Theil der Säure verbrennt zu Sauerstoff, wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Das *Natriumsalz* erhielt Kekulé[2]) durch elektrolytische Reduction von fumarsaurem Natrium. Bei der Zersetzung fand Kolbe[4]) *Methyloxyd*, Kekulé[2]) in sehr concentrirter Lösung *Aethylen* und Kohlensäure, Bourgoin[4]) durch längere Elektrolyse vorwiegend Sauerstoff, neben etwa $^1/_5$ Kohlensäure und noch weniger Kohlenoxyd (und Stickstoff?). In stark alkalischer Lösung (2 $NaOH$ auf 1 $C_4H_4O_4Na_2$) wird die Kohlensäure vollständig von dem Elektrolyten zurückgehalten; es entwickelt sich nur Sauerstoff mit 10—12 % Kohlenoxyd. Bei der Elektrolyse einer weniger alkalischen Lösung (1 $NaOH : 2\, C_4H_4O_4Na_2$) entsteht anfangs nur Sauerstoff und Kohlenoxyd, zuletzt auch Kohlensäure. Ist die Lösung noch weniger alkalisch (1 $NaOH$:

[1]) J. prakt. Chem. (1848) 29, 229; vgl. a. S. 40. — [2]) Ann. (1864) 131, 79. — [3]) Bull. soc. chim. (1871) 21, 1695. — [4]) Ann. (1860) 113, 244.

$4\,C_4H_4O_4Na_2$) und sehr concentrirt, so erhält man neben Kohlensäure, Sauerstoff, *Aethylen* und wenig Kohlenoxyd Spuren von *Acetylen*. *Methylester*, den Kolbe[1]) fand, konnte Bourgoin[1]) nicht nachweisen.

Der *Diäthylester* entsteht nach A. Crum Brown und J. Walker[2]) bei der Elektrolyse einer ziemlich concentrirten Lösung von Kaliumäthylmalonat mit hoher Anodenstromdichte (J = 4—5 A., E = 12 V.).

Aethylkaliumsuccinat giebt bei analog geleiteter Oxydation *Adipinsäurediäthylester*.

Brenzweinsäure, Methylbernsteinsäure.

$C_5H_8O_4 = CH_3 . CH . CO_2H . CH_2 . CO_2H$, giebt nach Reboul und Bourgoin[3]) bei der Elektrolyse nur sehr schwache Gasentwicklung. An der Anode ist neben Sauerstoff nur sehr wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd nachzuweisen.

Das *Kaliumsalz* liefert in neutraler concentrirter Lösung im Anodenraume Krystalle des sauren Salzes, die bei länger fortgesetzter Elektrolyse den freien Säuren Platz machen. In alkalischer Lösung tritt auch die Bildung des sauren Salzes ein. Ein Theil der Säure zerfällt aber in Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Normale Brenzweinsäure, Glutarsäure, $C_5H_8O_4 = CO_2H . (CH_2)_3 . CO_2H$. entsteht nach Drechsel[4]) bei der Elektrolyse von normaler Capronsäure durch Wechselströme.

Das *Kaliumsalz* giebt in neutraler wässeriger Lösung (2 : 3) durch den Strom von vier grossen Bunsen-

---

[1]) a. a. O. — [2]) Chem. N. (1892) 66, 91; Ann. (1891) 261, 117. — [3]) Bull. soc. chim. (1877) 27, 545; Compt. rend. 84, 1231. — [4]) J. prakt. Chem. (1886) [2] 34, 135; vgl. a. S. 40.

Elementen nach Reboul und Bourgoin[1]) lebhafte Wasserstoffentwicklung, aber sehr träge Gasentwicklung an der Anode; die Flüssigkeit im positiven Elektrodenraume wird gleichzeitig stark sauer. Das Gasgemisch besteht aus Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. In schwach alkalischer Lösung (5 : 1 Mol.) überwiegt die Kohlensäuremenge, namentlich bei längerer Elektrolyse. Allylen, Acetylen, Propylen, Aethylen und Trimethylen konnten nicht nachgewiesen werden.

Aethylkaliumglutarat geht durch hohe Anodenstromdichten nach A. Crum Brown und J. Walker[2]) in *Korksäurediäthylester* über.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4 = CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$, entsteht nach Drechsel[3]) bei der Einwirkung von Wechselströmen auf normale Capronsäure.

Den *Dimethylester* erhielten W. v. Miller und J. Hofer[4]) aus Methylkaliumsuccinat,

den *Diäthylester* aus Aethylkaliumsuccinat. Die Ausbeute wird fast theoretisch, wenn die Kathode von Kaliumcarbonatlösung umgeben ist. Aus Aethylkaliumsuccinat erhielten A. Crum Brown und J. Walker[2]) den Ester mit 35% Ausbeute.

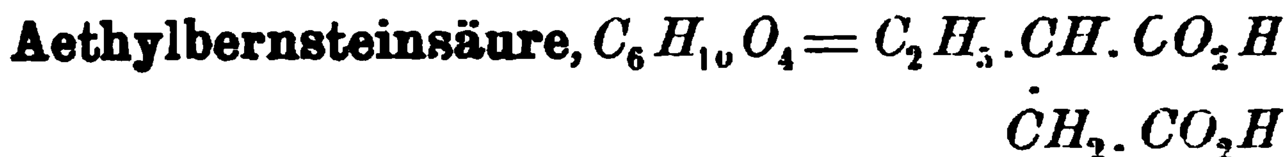
Das *Aethylkaliumsalz* liefert mit hoher Anodenstromdichte *Sebacinsäurediäthylester*.

Symmetrische Para(s-)Dimethylbernsteinsäuren, 2, 3-Dimethylbutandisäuren, $CO_2H.CH.CH_3.CH.CH_3.CO_2H$, entstehen nach A. Crum Brown und

---

[1]) Bull. soc. chim. (1877) 27, 545; Compt. rend. 84, 1231. — [2]) Chem. N. (1892) 66, 91; Ann. (1891) 261, 117; vgl. a. oben. — [3]) J. prakt. Chem. (1886) [2] 34, 135; vgl. a. S. 40. — [4]) Ber. (1895) 28, 2429.

J. Walker[1]) in Form ihrer Diäthylester, wenn man die Lösung von 150 g Aethylkalium-Methylmalonat in 100 g Wasser mit hoher Anodenstromdichte elektrolysirt. Man erhält 34 g Diäthylester, aus dem die *Fumaroïde (Para-)Säure* und die *Maleïnoïde (Anti-)Säure* zu isoliren ist.



Aethylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4 = C_2H_5.CH.CO_2H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2.CO_2H$
stellte v. Miller[2]) in Form ihres Esters durch Elektrolyse eines Gemisches des Kaliumsalzes von Tricarballylsäurediäthylester mit Kaliumacetat dar.

Korksäure, Octandisäure, $C_8H_{14}O_4 = CO_2H.(CH_2)_6.CO_2H$, wird als Diäthylester ähnlich wie die Dimethylbernsteinsäuren aus Aethylkaliumglutarat gewonnen. Ausbeute 73%.

Das *Aethylkaliumsalz* giebt bei der Elektrolyse *n-Dodekandicarbonsäurediäthylester.*

Symmetrische Diäthylbernsteinsäure, Hexan-3,4-, Dimethylsäure, $C_8H_{14}O_4 = CO_2H.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$, wird als Diäthylester aus Aethylkalium-Aethylmalonat erhalten. Aus dem Ester können die *Para-s-Diäthylbernsteinsäure (fumaroïde Form)* und die *Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (maleïnoïde Form)* getrennt werden.

Tetramethylbernsteinsäure, Tetramethylbutandisäure, $C_8H_{14}O_4 = CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$, entsteht auf analoge Art aus Aethylkalium-Dimethylmalonat.

---

[1]) Ann. (1891) 261, 107; (1893) 274, 41; vgl. a. S. 50. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 56.

Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4 = CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$, wird mit 20% Ausbeute als Diäthylester aus dem Aethylkaliumsalz der Adipinsäure gewonnen.

Bei der Elektrolyse des *Aethylkaliumsalzes* entstehen *Octodecandisäurediäthylester* und andere Producte (vgl. unten).

n-Dodecandicarbonsäure, $C_{14}H_{26}O_4 = CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$, entsteht als Diäthylester mit 25% Ausbeute durch elektrolytische Oxydation des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters in wässeriger Lösung.

Octodecandisäure, n-Decahexandicarbonsäure, $C_{18}H_{34}O_4 = CO_2H.(CH_2)_{16}.CO_2H$, wird als Diäthylester aus dem Kaliumsalz des Sebacinsäuremonoäthylesters erhalten. Ist die wässerige Lösung möglichst concentrirt und nicht über 40° warm, so beträgt die Ausbeute bis 40% der theoretischen. Als Nebenproducte entstehen *Sebacinsäurediäthylester* und der Aethylester einer ungesättigten öligen Säure $CH_2:CH(CH_2)_6.CO_2H$.

Fumarsäure, $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CO_2H.CH \\ \ddot{} \\ HC.CO_2H. \end{matrix}$ Die concentrirte wässerige Lösung des *Natriumsalzes* liefert nach Kekulé[1]) an der Kathode *Natriumsuccinat*, an der Anode *Acetylen* und Kohlensäure, denen sich bei längerer Dauer der Elektrolyse noch Sauerstoff zugesellt.

Aethylkaliumfumarat giebt in concentrirter Lösung nach Shields[2]) entsprechend Kohlensäure, Sauerstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, während in

---

[1]) Ann. (1864) 131, 85. — [2]) Ann. (1893) 274, 64; J. chem. soc. 69, 737.

Lösung unveränderte Fumarsäure und ihr Aethylester bleiben.

Maleïnsäure, $C_4 H_4 O_4 = CO_2 H . CH : CH . CO_2 H$, verhält sich bei der Elektrolyse ähnlich wie die Fumarsäure. Die Salze der *Brommaleïnsäure* geben nach Kekulé[1]) intermediär vielleicht *Bromacetylen.* Dieses wird aber sofort weiter zu Bromwasserstoff und Kohlenoxyd oxydirt.

Itaconsäure, $C_5 H_6 O_4$, entsteht bei der Elektrolyse von Mesaconsäure. Sie giebt bei der Zersetzung ihres *Natriumsalzes* in concentrirter, beständig neutral gehaltener Lösung nach Carstanjen und Aarland[2]), sowie Aarland[3]) an der Anode Kohlensäure, *s-Allylen* (?), *Propylen*, *Acrylsäure* und *Mesaconsäure.*

Citraconsäure, $C_5 H_6 O_4$, liefert nach G. Aarland[4]) unter denselben Bedingungen *Allylen* neben wenig Acrylsäure und Mesaconsäure.

Mesaconsäure, $C_5 H_6 O_4$, wird in Form ihres *Kaliumsalzes* bei der Elektrolyse von Kaliumitaconat und -citraconat erhalten. Bei der Zersetzung der concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes durch den Strom entstehen Kohlensäure und *Allylen* neben wenig *Acrylsäure* und *Itaconsäure.*

Camphersäure, $C_{10} H_{16} O_4 = CH_2 . C(CH_3) . CO_2 H$

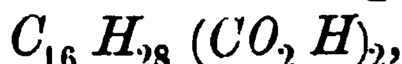
$$CH_2 . C(C_3 H_7) . CO_2 H.$$

Ueber die Elektrolyse des *Kaliumsalzes* hat Bourgoin[5]) gearbeitet. Die zweibasische Natur bewies Walker[6])

---

[1]) Ann. (1864) 131, 85. — [2]) J. prakt. Chem. (1871) N. F. 4, 376. — [3]) Ebenda (1872) 6, 265. — [4]) Ebenda (1873) 7, 142. — [5]) Jahresber. 1868, 570. — [6]) J. chem. soc. 1893. 63, 495; (1895) 67, 337; Ann. (1893) 274, 71.

durch Elektrolyse des *Natriumäthylsalzes.* Dabei entstehen neben Kohlensäure zwei Ester, von denen der eine der ungesättigten einbasischen *Campholytsäure* und der andere der zweibasischen *Camphothetsäure*,



$$C_{16}H_{28}(CO_2H)_2,$$

angehört. Neben der stark rechts drehenden Campholytsäure entsteht nach Walker und Henderson[1]) eine isomere schwach rechts oder sogar links drehende Säure, die bei 200° einen bei 120—122° siedenden, wahrscheinlich mit *Laurolen* identischen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} liefert. Ausserdem wird eine Ketonsäure, $C_8H_{13}O.CO_2H$, vom Schmelzpunkte 228° erhalten.

d. Säuren mit fünf und mehr Atomen Sauerstoff.

Aepfelsäure,



$$C_4H_6O_5 = CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H,$$

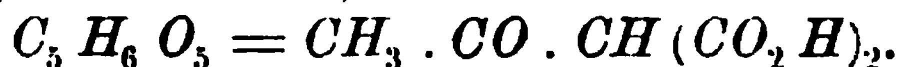
bildet sich nach Bourgoin[2]) bei der Elektrolyse von Oxymaleïnsäure. Eine 12%ige Lösung zerfällt durch die Einwirkung des Stromes von 4 Bunsen-Elementen in *Aldehyd,* Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Je länger die Elektrolyse dauert, je grösser wird die Menge Kohlensäure und Kohlenoxyd, während die des Sauerstoffs abnimmt.

Aehnlich verläuft nach Bourgoin[2]) und Brester[3]) die Elektrolyse einer gesättigten Lösung des *Kaliumsalzes* in neutraler und schwach alkalischer Lösung. Im Anfange bemerkt man nur reine Kohlensäure, der sich

[1]) J. chem. soc. (1897) 69, 748. — [2]) Bull. soc. chim. (1868) 9, 427. — [3]) Arch. néerland. des Sc. ex. (1866) 1, 296; Archives Nouv. Sér. 28, 60; Bull. soc. chim. (1866) 8, 23.

die anderen Gase erst allmählich beimischen. Ausser Acetaldehyd entsteht auch *Essigsäure* und nach B. Fraas[1]) *Crotonaldehyd*. An der Anode färbt sich der Elektrolyt durch Einwirkung des Aldehyds auf die Kalilauge rothbraun.

Acetylmalonsäure.



$$C_5H_6O_5 = CH_3 . CO . CH(CO_2H)_2.$$

Die Anionen konnte Weems[2]) bei der Elektrolyse des Esters nicht vereinigen, ebensowenig die der

Acetondicarbonsäure $CO . (CH_2 . CO_2H)_2$.

Rechtsweinsäure,



$$C_4H_6O_6 = CO_2H . [CH(OH)]_2 . CO_2H,$$

giebt nach Brester[3]) an den Elektroden äquivalente Mengen Wasserstoff und Sauerstoff. Die Platinkathode bedeckt sich zuweilen mit einem am Lichte verschwindenden dunklen Ueberzug (von Hydrür?). Nach Bourgoin[4]) erhält man in kalt gesättigter Lösung an der Anode neben Kohlensäure, die von Anfang an vorherrscht und nach dem dritten Tage rein ist, nur wenig Kohlenoxyd, Sauerstoff und *Aethan*. In dem Elektrolyten ist *Essigsäure*.

Das neutrale *Kaliumsalz* giebt nach Bourgoin[5]) und Kekulé[6]) ausser obigen Gasen, von denen Aethan nur in alkalischer Lösung durch secundäre Zersetzung der Essigsäure erhalten wird, an der Anode Krystalle des sauren Salzes. J. Moog[7]) konnte Aethylen und Essigsäure nicht nachweisen, wohl aber etwas *Formaldehyd* und *Ameisensäure*.

---

[1]) Ber. (1894) 27, 470. — [2]) Am. Chem. J. (1894) 16, 569. — [3]) Arch. néerland. des Sc. ex. (1866) 1, 296; Archives Nouv. Sér. 28, 60; Bull. soc. chim. (1866) 8, 28. — [4]) Bull. soc. chim. (1869) 11, 405; Ann. chim. phys. (1871) [4] 22, 361. — [5]) a. a. O. — [6]) Ann. (1864) 131, 88. — [7]) Ber. (1894) 27, 467.

Aus der concentrirten Lösung von *Brechweinstein* hat Marchand[1]) an der Anode ein schwarzes Pulver von $Sb_3\ O_2$ erhalten.

Der *Aethylester* liefert nach B. Fraas[2]) Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas *Ameisensäure*; die

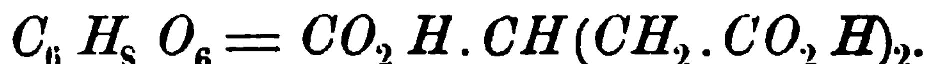
Traubensäure,

$$C_4\ H_6\ O_6 + H_2\ O = CO_2\ H[CH(OH)]_2 \,.\, CO_2\ H + H_2\ O,$$

bei Elektrolyse der wässrigen Lösung des Natronsalzes (1:3) Kohlensäure, Kohlenoxyd und Spuren eines *Aldehyds*.

Methantricarbonsäure, $C_4\ H_4\ O_6 = CH(CO_2\ H)_3$. Das Natriumsalz des *Triäthylesters* liefert nach Mulliken[3]) in alkoholischer Lösung *Aethanhexacarbonsäureester*. Daneben entstehen secundär Natriumbicarbonat und *Malonsäureester*.

Tricarballylsäure,



$$C_6\ H_8\ O_6 = CO_2\ H.CH(CH_2.CO_2\ H)_2.$$

Bei der Elektrolyse zusammen mit Kaliumacetat liefert nach W. v. Miller[4]) das Kaliumsalz des *Monoäthylesters Crotonsäureäthylester*, das des *Diäthylesters: Aethylbernsteinsäureester*.

Aconitsäure,



$$C_6\ H_6\ O_6 = CO_2\ H \,.\, CH_2\ C.(CO_2\ H):CH \,.\, CO_2\ H.$$

In der concentrirten, stark alkalischen Lösung des neutralen *Kaliumsalzes* erhielt Berthelot[5]) an der Anode Sauerstoff, Kohlenoxyd und wenig *Acetylen*.

Citronensäure $C_6\ H_8\ O_7 + H_2\ O = CO_2\ H \,.\, CH_2 \,.\, C\ (OH)(CO_2\ H) \,.\, CH_2 \,.\, CO_2\ H + H_2\ O$ erleidet vollkommene Oxydation.

---

[1]) T. 782. — [2]) Ber. (1894) 27, 470. — [3]) Am. Chem. J. 1893) 15, 323. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 56. — [5]) T. 778.

s-Aethantetracarbonsäure, $C_6 H_6 O_8 = \begin{array}{l} CH(CO_2 H)_2 \\ \dot{C}H(CO_2 H)_2 \end{array}$,

entsteht nach Mulliken[1]) und Weems[2]) in Form ihres *Teträthylesters* bei der Elektrolyse der alkoholischen Lösung von Natriumdiäthylmalonsäureester. Aehnlich hat Weems[2]) den *Methylester* erhalten.

Aethanhexacarbonsäure, $C_8 H_6 O_{12} = C_2 (CO_2 H)_6$, wird als *Hexaäthylester* nach Mulliken[1]) bei der Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummethantricarbonsäuretriäthylester erhalten.

---

[1]) Am. Chem. J. (1893) 15, 323. — [2]) Am. Chem. J. (1894) 16, 569.

8. Schwefelderivate der Säuren.

Thioessigsäure, $C_2 H_4 OS = CH_3 . CO . SH$, entsteht nach W. Löb[1]) am positiven Pol ohne Schwefelabscheidung, wenn man in reinste gekühlte Essigsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, während der Elektrolyse einen langsamen Strom dieses Gases leitet. Sie liefert bei der Elektrolyse nach Bunge[2]) *Acetyldisulfid.*

Schwefelkohlenstoff, CS_2, wird nach Baxeres-Torres[3]) erhalten, wenn man Koks, Gaskohle oder ähnliche kohlenstoffhaltige Substanzen durch eine veränderliche Anzahl elektrischer Lichtbögen zum Glühen erhitzt und Schwefeldampf darüber leitet. Letzteren erzeugt man in demselben Apparate, indem man aus Schwefelerden, Pyriten, Sulfaten oder Sodarückständen erst Schwefel in Freiheit setzt und diesen dann durch elektrische Hitze verflüchtigt.

Schwefelkohlenstoff will Despreets[4]) elektrolytisch zersetzt haben, während es Tichanowitz[5]) nicht gelang. Bei der Elektrolyse von Wasser, das Schwefelkohlenstoff enthält, entstehen nach Becquerel[6]) an der Anode Kohlensäure und Schwefelsäure, an der Kathode Schwefel-

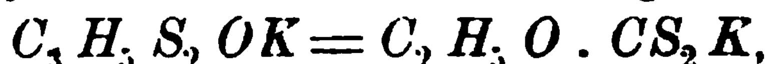
---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 42. — [2]) Ber. (1870) 3, 297. — [3]) F. P. 221258 vom 29. 3. 1892. — [4]) Compt. rend. (1849) 29. — [5]) Bull. St. Petersb. (1861) 4, 80; Chem. Centralbl. 1861, 613. — [6]) Compt. rend. (1863) 56, 237.

wasserstoff und Kohlenwasserstoff. Durch den Funken zerfällt Schwefelkohlenstoff nach Melly[1]) ohne Gasentwicklung. Bestehen die Elektroden aus Kohle, so wird Schwefelkohlenstoff nach A. W. Hofmann[2]) selbst bei 100° nicht angegriffen.

Aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff entsteht nach Berthelot[3]) durch den Inductionsfunken unter Schwefelabscheidung *Acetylen*, aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Stickstoff durch stille Entladung die Verbindung $3CS_2 . 2N$[4]).

Elektrolysirt man **Kaliumxanthogenat,**



$$C_3H_5S_2OK = C_2H_5O . CS_2K,$$

in wässriger Lösung (5—7 : 10 Th.) mit $D_{qdm} = 3{\cdot}5$ bis 7 A. an der Anode, so vereinigen sich nach C. Schall[5]) die Anionen relativ glatt und reichlich zu *Aethyldioxysulfocarbonat*, $C_6H_{10}S_4O_2 = (C_2H_5O . CS . S)_2$.

[1]) T. 714. — [2]) Ber. (1869) 2, 244. — [3]) T. 715. — [4]) Ann. chim. phys. (1897) 11, 35. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 475.

9. Aldehyde und Ketone.

Formaldehyd, $CH_2O = H.COH$, entsteht aus einem Gemenge von Methan und Sauerstoff nach Maquenne[1]) durch Ozon oder den elektrischen Strom, nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[2]) sowie A. de Hemptinne[3]) durch dunkle elektrische Entladungen (3—5 A. und 70 V.) aus Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Wasser. Auch Polymere bilden sich. Durch Elektrolyse haben ihn W. v. Miller und J. Hofer[4]) aus glycolsaurem und methylglycolsaurem Natrium, namentlich in concentrirter Lösung, aus neutralem Kaliumtartrat (wenig) und aus glycerinsaurem Kalium erhalten.

Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ und zuweilen **polymeres Trioxymethylen** $(CH_2O)_6$ entstehen nach A. Renard[5]) und A. Bartoli und G. Papasogli[6]) bei der Elektrolyse von Glycol, Glycerin, Mannit und Glycose, die mit verdünnter Schwefelsäure versetzt sind.

Methylal, $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$, hat A. Renard[5]) bei der Einwirkung eines Stromes von 4 Bunsen-Elementen auf ein Gemisch von 100 Th. Methylalkohol

[1]) Bull. soc. chim. (1882) 37, 298. — [2]) Ber. (1897) 30, 135. — [3]) Bull. Acad. roy. Belge (1897) [3] 34, 269; Chem. Centralbl. (1897) II, 1014. — [4]) Ber. (1894) 27, 461. — [5]) Ann. chim. phys. (1879) [5] 17, 291. — [6]) Gazz. chim. ital. (1883) 13, 287.

und 5 Th. verdünnter Schwefelsäure (1:4), W. v. Miller und J. Hofer[1]) bei der Elektrolyse von Natriummethylglycolat in concentrirter Lösung erhalten.

Thioformaldehyd, CH_2S (?), entsteht nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[2]) aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff durch dunkle elektrische Entladungen eines Stromes von 3—5 A. und 70 V.

Acetaldehyd, $C_2H_4O = CH_3 . CHO$, bildet sich nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[2]) durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Kohlenoxyd und Methan, nach A. de Hemptinne[3]) neben Aceton aus Kohlenoxyd und Aethan mit Anwendung einer Kältemischung, nach Jaillard[4]) durch Elektrolyse von Alkohol, der mit Schwefelsäure versetzt ist, nach Habermann[5]) aus Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, nach Kolbe[6]) und J. Moog[7]) aus dem Kaliumsalz der gewöhnlichen und der Fleisch-Milchsäure, nach Bourgoin[8]), A. Brester[9]) und B. Fraas[7]) aus äpfelsaurem Kali in gesättigter wässriger Lösung und nach D. Tommasi[10]) aus Chloralhydrat in schwefelsaurer Lösung an der Anode.

Chloral, $C_2HCl_3O = CCl_3 . CHO$, erhält die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)[11]) auf folgende Weise. Ein Destillirkessel, der mit Diaphragma versehen ist, wird mit heisser concentrirter

[1]) Ber. (1894) 27, 461. — [2]) Ber. (1897) 30, 135. — [3]) Bull. Acad. roy Belg. (1897) [3] 34, 269; Chem. Centralbl. (1897) II, 1044. — [4]) Compt. rend (1864) 58, 203. — [5]) Wien. Monatsh. (1886) 7, 529. — [6]) Ann. (1860) 113, 244. — [7]) Ber. (1894) 27, 461. — [8]) Bull. soc. chim. (1868) 9, 427. — [9]) Bull. soc. chim (1866) 8, 23. — [10]) Bull. soc. chim. (1885) 45, 144. — [11]) Lum. él. (1894) 52, 226; Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 70.

Kaliumchloridlösung gefüllt. Die Kathode ist aus Kupfer, die Anode, die zugleich als Rührer dient, aus Kohle. Während der Elektrolyse, die bei 100° erfolgt, giebt man nach und nach Alkohol in die Anodenkammer. Die neben Chloral entstehende Salzsäure wird in die Kathodenkammer geleitet. Nach beendigter Chlorirung wird abdestillirt, das Chloral ausgesalzen und über conc. Schwefelsäure rectificirt. 1 Pf.-Stde. liefert 50 g Chloral. Auch aus Glycose, Stärke und Zucker kann auf diese Weise Chloral gewonnen werden.

Propionaldehyd, $C_3H_6O = C_2H_5 . CHO$, entsteht nach J. Moog[1]) aus der concentrirten Kalisalzlösung der α-Oxybuttersäure.

Dichlorpropionaldehyd bildet sich nach A. Voigt[2]) als Nebenproduct bei der Elektrolyse von wässerigem Glycerin in Gegenwart von Antimontrichlorid mit E = 100 V. Bei demselben Processe entsteht

Acroleïn, $C_3H_4O = CH_2 : CH . CHO$, das auch nach E. v. Meyer[3]) beim Verpuffen von 10 Vol. Aethylen mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer erhalten wird.

α-**Crotonaldehyd**, $C_4H_6O = CH_3 . CH : CH . CHO$, findet sich nach J. Moog und B. Fraas (W. v. Miller und J. Hofer[4]) unter den elektrischen Zersetzungsproducten von gewöhnlichem milchsaurem und fleischmilchsaurem Alkali in alkalischer Lösung, von β-oxybuttersaurem und äpfelsaurem Alkali.

Glycolaldehyd, $C_2H_4O_2 = CH_2(OH) . COH$, bildet sich nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[5])

[1]) Ber. (1894) 27, 468. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. (1894) 108. — [3]) J. prakt. Chem. (1874) [2] 10, 113. — [4]) Ber. (1894) 27, 461. — [5]) Ber. (1897) 30, 135.

wahrscheinlich bei länger dauernden, dunklen elektrischen Entladungen eines Stromes von 3—5 A. und 70 V. aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Polymerisation des zuerst entstehenden Formaldehyds.

β-Oxybutyraldehyd, Aldol,



$C_4 H_8 O_2 = CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CHO,$

wird ähnlich aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Methan erhalten. Er entsteht auch nach J. Moog[1] durch Elektrolyse concentrirter Lösungen von gewöhnlicher und von Fleischmilchsäure.

Aceton, $C_3 H_6 O = CH_3 . CO . CH_3$, hat A. de Hemptinne[2]) durch dunkle elektrische Entladungen aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Aethan unter Anwendung einer Kältemischung neben Aldehyd. J. Moog[3]) unter den elektrolytischen Zersetzungsproducten von oxyisobuttersaurem Alkali in concentrirter wässeriger Lösung erhalten.

Es wird nach Maquenne[4]) durch elektrische Entladungen in Wasserstoff, *Aethan* und Kohlenoxyd neben wenig *Aethylen* und Kohlensäure zerlegt. P. de Wilde[5]) beobachtete in der Barometerleere durch Inductionsfunken die Abscheidung von Kohle und die Entwicklung von Gasen, unter denen sich *Acetylen* befand. Durch Elektrolyse einer Mischung von Aceton mit Wasser, das mit Schwefelsäure versetzt war, durch 2—3 Bunsen-Elemente erhielt Friedel[6]) Wasserstoff, Kohlensäure und Sauerstoff; zuletzt geht das Aceton vollständig in *Essigsäure* und *Ameisensäure* über.

---

[1]) Ber. (1894) 27, 468. — [2]) Bull. Acad. roy. Belge (1897) [3] 34, 263: Chem. Centralbl. (1897) II, 1044. — [3]) Ber. (1894) 27, 468. — [4]) Bull. soc. chim. (1883) 39, 306; 40, 60. — [5]) Bull. soc. chim. (1866) 5, 267. — [6]) Ann. (1859) 112, 376.

Mono- und *Dichloraceton* bildet sich nach Riche[1]) und Mulder[2]) durch Elektrolyse eines Gemisches von Aceton mit Salzsäure, *Monobromaceton* nach Riche[1]) beim Ersatz der Salzsäure durch Bromwasserstoffsäure.

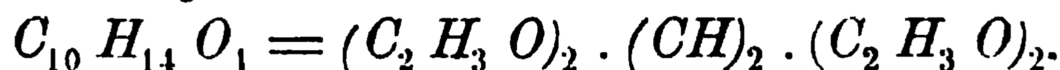
Vom **Isonitrosoaceton**,



$$C_3\,H_5\,NO_2 = CH_3\,.\,CO\,.\,CH\,(N\,.\,OH),$$

hofften F. Ahrens und G. Meissner[3]) durch Elektrolyse zum Amidoaceton zu gelangen. Sie erhielten aber, und zwar in schlechter Ausbeute, *Dimethylpyrazin*, *Ketin*, $C_6\,H_8\,N_2$. 100 g Isonitrosoaceton wurden in 200 g 5%iger Schwefelsäure gelöst und mit Bleikathode durch $D_{K,\,qdm}$ = 3—7 A. und E = 4—6 V. 3—5 Stdn. bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung reducirt. Die Platinanode stand in 5%iger Schwefelsäure.

Tetracetyläthan,



$$C_{10}\,H_{14}\,O_4 = (C_2\,H_3\,O)_2\,.\,(CH)_2\,.\,(C_2\,H_3\,O)_2.$$

scheidet sich in weissen Schüppchen bei der Elektrolyse einer Lösung von *Acetylaceton*, $CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3$, in Alkohol aus.[4])

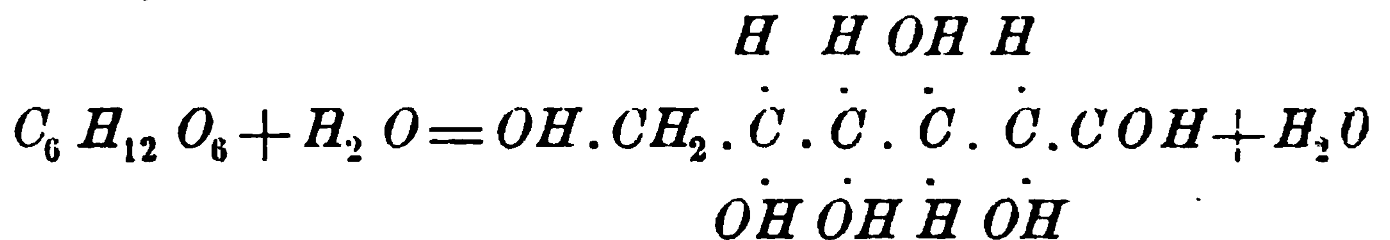
---

[1]) Compt. rend. (1859), 49, 176. — [2]) Jahrb. Chem. 1859, 339. — [3]) Ber. (1897) 30, 532. — [4]) A. 482.

10. Zuckerarten und Kohlehydrate.

Eine **Glycose** (Mannitose?) hat A. Renard[1]) vielleicht bei der Elektrolyse von Mannit erhalten.

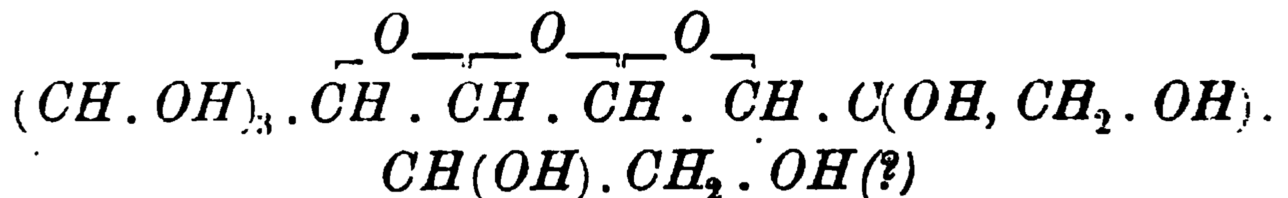
d-Glycose (Traubenzucker, Stärkezucker, Dextrose)



$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.COH + H_2O$$

giebt nach demselben Verfasser bei der Elektrolyse einer 6—7%igen Lösung in Wasser, das mit 5% Schwefelsäure versetzt ist, an der Anode Sauerstoff, Kohlendioxyd und -oxyd, im Elektrolyten *Trioxymethylen, Ameisen-* und *Saccharinsäure.* Die oben erwähnte Glycose liefert keine Saccharinsäure, aber vielleicht ihren Aldehyd.

Rohrzucker (Saccharose), $C_{12}H_{22}O_{11} = OH.CH_2.$



$$(CH.OH)_3.CH.CH.CH.CH.C(OH, CH_2.OH).CH(OH).CH_2.OH(?)$$

hat A. Brester[2]) in 31%iger Lösung (specifisches Gewicht 1·13) mit 5—6 Bunsen-Elementen elektrolysirt. Dem Gasgemische mengt sich allmählich Kohlensäure bei. Die Flüssigkeit wird sauer und erlangt reducirende

---

[1]) Ann. chim. phys. (1879) [5] 17, 289; vgl. a. S. 24. — [2]) Bull. soc. chim. (1866) 8, 23.

Eigenschaften; Ameisensäure und Essigsäure sind in ihr nicht vorhanden. Bei längerer Elektrolyse wird die entstandene Säure weiter oxydirt.

Studien über den elektrolytischen Widerstand von Saccharoselösungen und einiger im Runkelrübensaft enthaltener Stoffe, sowie über die Wanderung der Saccharose in einer elektrolysirten Flüssigkeit, nahm Gin[1]) vor.

Die *Rübensaftreinigung* durch den elektrischen Strom ist vielfach versucht worden. Zuerst elektrolysirte W. Hood Clément 1848 nicht verdünnte, hoch erhitzte Melasse. Aehnlich versuchte sie Pieron 1867 zu reinigen. Collette und Gramme arbeiteten 1875 mit Pergamentpapier-Diaphragmen und Platinelektroden. Auch Legru und Censier (1877) und Gills (1878) versuchten die Elektrodialyse, ohne zu technisch brauchbaren Resultaten zu kommen. Despeissis (1883) vervollkommnete die Verfahren. Er taucht die Elektroden in angesäuertes oder alkalisch gemachtes Wasser und elektrolysirt so die davon durch Diaphragmen getrennten zuckerhaltigen Flüssigkeiten. Die Behandlung wird durch Ozon, das auch Fahrig[2]) vor der Elektrolyse einwirken lassen will, und durch Zugabe von Salzen des Bleies, Eisens, Aluminiums und der Erdalkalien vollendet. Ein ähnliches Verfahren scheint in Havanna ausgeübt worden zu sein.[3]) Dudok und de Witt fanden, dass zu dieser Reinigung ein starker Strom nöthig ist, dass aber keine Entfärbung eintritt und sich Glycose bildet. Aehnlich arbeiteten Champy et fils. Görz (1884) fand, dass

[1]) Bull. soc. int. électr. (1896) 12, Nr. 119; Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 33. — [2]) E. P. 3556 1886. — [3]) El. (1890) 25, 193.

die Melassen zwar verbessert wurden, der Zucker aber zu theuer zu stehen kam. Dasselbe gilt von den Versuchen Lundolt's (1887) und Hubin's (1885 u. 1891). Bessere Resultate wollen A. Gawalowski und F. Hönig[1]) durch Elektrodialyse unter gleichzeitiger Fractionirung erhalten haben. Sie gewannen aus schlecht osmosirter Melasse eine Grünsyrupqualität mit 25—30% krystallisationsfähigem Zucker.

Maigrot und Sabatés[2]) wollen die Zuckersäfte erst von Alkalien, dann von den freigemachten Säuren befreien. Zu dem Zwecke fliessen sie durch die mit Kohlenanoden versehenen mittleren Abtheilungen einer Anzahl nebeneinander stehender rinnenartiger Gefässe, während in entgegengesetzter Richtung durch je zwei äussere Abtheilungen, die durch Diaphragmen von den Anodenkammern getrennt sind und Eisenkathoden enthalten, Wasser strömt. Die so von Alkalien befreiten Säfte werden filtrirt und dann in ähnlichen Apparaten, bei denen nur die Elektrodenräume vertauscht sind, von neuem elektrolysirt. G. E. Cassel und D. Kempe[3]) geben in die Anodenzelle ein anorganisches Salz, das mit den frei gewordenen positiven Jonen in Alkali unlösliche Verbindungen bildet, die bei ihrem Ausfallen die Unreinigkeiten mit niederreissen.

Javaux, Gallois und Dupont[4]) erhitzen die mit Kalk oder Baryt versetzten Säfte auf 85—90° und lassen die leicht alkalischen und filtrirten in Abtheilungen

---

[1]) Oest.-ung. Zeitschr. Zuckerind. (1895) 23, 970. — [2]) D. P. 50143; Sugar Cane (1890) 23, 152. — [3]) Sch. P. 6798 vom 20. 9. 1895. — [4]) L'Electricien 1894, 394; Elektroch. Zeitschr. (1895) 1. 219; Oest. Zeitschr. Zuckerind. (1894) 23, 613; A. P. 543249 vom 23. 7. 1895.

fliessen, die durch poröse Diaphragmen gebildet werden. Die in den Zuckersaft tauchenden Anoden bestehen aus Platten der Oxyde des Mangans, die unter Verwendung eines indifferenten Bindemittels, am besten Wachs und Kohle, hergestellt sind, oder aus Aluminium. Nachdem der Saft eine Reihe von Bottichen mit diesen Anoden passirt hat. gelangt er in eine zweite Reihe mit Anoden aus Blei. Die in Wasser tauchenden Kathoden können in beiden Fällen aus Kohle, Eisen oder anderen in Alkalien unlöslichen Stoffen bestehen. Enthält der Saft nach der Trennung vom Niederschlage noch Spuren löslicher Bleisalze, so kann man diese durch Zusatz von Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction entfernen. Ueberschüssige Phosphorsäure wird durch Zugabe von Kalk niedergeschlagen.

Auch Gin und Leleux[1]) arbeiten mit Diaphragma. Sie fällen vor der Elektrolyse den grössten Theil der Verunreinigungen durch Thonerde und Erdalkali und gewinnen nachher Alkali durch Siliciumfluorwasserstoffsäure wieder, die auch Zuckerverluste verhindert. Nach einem anderen Verfahren wollen sie die Verunreinigungen erst durch Elektrolyse mit unangreifbaren Elektroden zerlegen und dann die Basen und Säuren durch Anwendung theils löslicher, theils unlöslicher Anoden trennen und abscheiden. Die Flüssigkeiten werden zur Wiedergewinuung des in sie diffundirten Zuckers der elektrischen Osmose unterworfen.

Alle älteren Verfahren kranken nach G. Ehrlich[2]) daran, dass sie die Melassen in Angriff nehmen, deren

[1]) Sucr. ind. (1895) 45, 30. — [2]) Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 121.

Reinigung durch Elektrolyse ökonomisch unmöglich ist. Auch die Elektrodialyse kann nur Erfolg haben, wenn eine vollständige Reinigung in ökonomischer und technischer Beziehung ausführbar wäre. Es ist das Verdienst G. Schollmeyer's und C. Dammeyer's[1]), dies erkannt, und, von den Rohsäften ausgehend, sich auf eine Vorreinigung durch Elektrolyse beschränkt zu haben. Das Diffusionssaft passirt einen Pülpefänger, wird mit 0·25% Kalk versetzt, auf 80° erwärmt und nach der Abklärung zwischen Zink- oder Aluminiumplatten elektrolysirt. Diese liefern neben der Wechselwirkung der Producte von Anoden- und Kathodenwirkung auch durch die Producte der Kathodenwirkung allein lösliche Metall-Alkaliverbindungen, die ausscheidend auf die Verunreinigungen der Säfte, namentlich auf gelöste Eiweissstoffe oder sonstige organische Nichtzuckersubstanzen wirken.[2]) Zur Abstossung des Schlammes von den Kathoden wird der Strom nach einiger Zeit umgekehrt, wenn der innere Widerstand der Zelle zu sehr anwächst. D_{qdm} = 7—14 A., E. = 6—8 V. Dauer 10 Minuten. Eine Dynamo von 1 Pf. genügt nach H. Daix[3]) zur Reinigung des Saftes aus 100.000 kg Rüben in zwölf Stunden. Bei der niedrigen Spannung tritt keine Inversion des Rohrzuckers ein. Bei Versuchen in der Zuckerfabrik Ottleben[4]) konnte durch das Verfahren die Ausbeute, auf Rüben berechnet, von 1·56, beziehungsweise 1·62 auf 1·85% Zucker, das Rendement von 79·28, beziehungsweise 81·55 auf 85·70 erhöht werden. Die Kosten be-

[1]) D. P. 76453 vom 24. 11. 1892. — [2]) Vgl. a. Lippmann, D. Zuckerind. (1892) 17, 1824. — [3]) J. Fabr. sucre (1894) 35, 6 u. 23. — [4]) Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 34.

schränken sich nach W. Bersch[1]) auf 2—3 Tröge aus Eisenblech. Der Zinkverbrauch ist zu vernachlässigen. In der Zuckerfabrik Hoym haben sich die Kosten nach 8 Tagen durch die erhaltenen Resultate bezahlt gemacht[2]). Nach Erfahrungen von A. Baudry[3]) in Stepanowka (Podolien) kann nach der Elektrolyse des kalkhaltigen Saftes die Saturation mit 40—50% weniger Kalk als gewöhnlich erfolgen, und die Arbeit um 25 bis 30% gesteigert werden. Die Entfärbung (80—83%) und die Reinigung (Erhöhung des Quotienten um 1·5—2·2°) erfolgt schneller und besser und ist bei kleinen Mengen Kalk und Elektrolyse viel kräftiger als durch grosse Mengen Kalk allein. Namentlich stickstoffhaltige Stoffe fällt die Elektrolyse dreimal so viel wie die gewöhnliche Defecation. Mit derselben Anzahl von Saturateuren kann die Arbeit um 25—30% erhöht werden. Die Schaumbildung vermindert sich, und zum Unterdrücken des Schaumes sind 60—70% Fett weniger als gewöhnlich nöthig. Da 20—25% weniger Schlamm als früher producirt werden, erfolgt die Arbeit auf den Filterpressen viel schneller. Sie ist auch ökonomischer. Die Verdampfung des Saftes geschieht leichter. Die weniger gefärbte Füllmasse ist trocken und leicht zu schleudern. Für eine täglich 400.500 kg Rüben verarbeitende Fabrik genügen 850 A. und 5·50 V. Es werden 14.468 Rubel erspart. Da die Saturation 25—30% schneller vor sich geht, kann die Leistung der Fabrik

---

[1]) Lum. él. (1894) 52, 124. — [2]) Vgl. a. Daix, J. fabr. sucre (1894) 35, 6 u. 23; Schollmeyer, ebenda 35, 7. — [3]) Oest.-ung. Zeitschr. Zuckerind. (1896) 24, 238; Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 321; vgl. a. Schollmeyer, Centralbl. Zuckerind. (1896) 4, 1018.

erhöht werden. Nach H. Moudry[1]) ist es wesentlich, dass nach der Elektrolyse der Kalk ausgeschieden und abgeführt wird. Auch Wilhelm Bersch[2]) empfiehlt die gemeinsame Anwendung der elektrolytischen und der Kalkreinigung. G. Schollmeyer hat neuerdings nochmals festgestellt[3]), dass bei einer Spannung von 5 V. durchschnittlich nur 0·05 A. St. für 1 l Rohsaft erforderlich sind, und dass der Kalkzusatz um rund 50% vermindert werden kann. Ausserdem wurde erwiesen, dass die mit geringer Kalkzugabe (0·25%) elektrolysirten Säfte filtrirbar sind und nach der Filtration eine Reinheit zeigen, die annähernd gleich der von Säften ist, die mit der acht- bis zehnfachen Kalkmenge behandelt und dreimal saturirt wurden. Aehnliche Beobachtungen hat Madejski[4]) gemacht.

Nach Battut[5]) dagegen haben die elektrolytischen Verfahren keine Zukunft, da die Kosten für die elektrische Kraft und den Ersatz der Anoden zu gross seien. Im Uebrigen wurde durch das Verfahren mit Diaphragmen von Javaux, Gallois und Dupont[6]) eine völlige Reinigung der Säfte erzielt. Dagegen sei bei der Elektrolyse ohne Diaphragma nach Schollmeyer-Dammeyer der Nichtzucker keineswegs ganz zu entfernen, während die Entfärbung gut sei. Engst[7]) hat mit der elektrischen Saftreinigung mangelhafte Erfolge erzielt. Nach van Niessen[8]) fehlt bei Anführung aller mit den elektrolytischen Reinigungsmethoden erzielten mehr oder minder günstigen Er-

---

[1]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. (1896) 20, 767. — [2]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. (1896) 20, 764. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 79. — [4]) D. Zuckerind. (1897) 812. — [5]) Eclair. él. (1896) 254. — [6]) Siehe S. 70. — [7]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. (1896) 20, 764. — [8]) Centralbl. Zuckerind. (1896) 4, 981.

gebnisse der strenge Nachweis, dass sie nur der Elektricität zu danken sind. Auch dürften selbst thatsächliche Vortheile, die die Elektrolyse bringen könnte, nicht bei allen Betrieben gleichmässig zu erzielen sein.

Die starke Polarisation, die Ursache des grossen Kraftverbrauches, kann nach Dupont[1]) durch Reinhalten der Elektroden vermieden werden. Um die Bleianode rein zu halten, setzt die Société anonyme Raffinerie Say[2]) den Säften ein lösliches Salz (beispielsweise Natriumchlorid) zu, das mit Blei unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bildet. Durch die schlangenförmigen plattirten oder gewellten Anoden kann die Flüssigkeit hin- und herbewegt werden.

Mit dem Schollmeyer-Dammeyer'schen identische Verfahren haben P. H. van der Weyde und O. Lugo[3]), sowie Jackson[4]) angegeben. Auf das geheim gehaltene Verfahren von Willett und Hamlen[5]), dem die Erfinder Wunderwirkungen zuschreiben, kann nicht eingegangen werden, ebensowenig auf das von Friend[6]), nach dem die Electric Sugar Refining Co. in Brooklyn gearbeitet haben soll.

Vereinte Einwirkung von überhitztem Dampf und Elektricität verwendet Bander[7]) zum Entfärben von Syrup. Er befindet sich in einer Turbine, durch deren Deckel die Elektroden gehen. Nach einer halben Stunde werden Dampf und Turbine abgestellt, während der Strom noch 10 Minuten länger einwirkt.

---

[1]) Eclair. él. (1896) 254. — [2]) E. P. 7108 vom 6. 4. 1895. — [3]) Oest. P. vom 24. 3. 1894; Lum. él. (1894) 53, 274. — [4]) J. fabr. sucre (1894) 35, 49. — [5]) Sugar Cane (1888) 20, 559. — [6]) El. (1888) 20, 580; El. World 11, 45. — [7]) Lum. él. (1891) 39, 232.

Die entfärbende Wirkung der schwefligen Säure auf Zuckersäfte will E. Urbain[1]) durch Elektricität unterstützen. Durch das combinirte Verfahren konnte ein Syrup von der Farbe 4 statt auf 2·1 auf 0·9 gebracht werden. Die bessere Wirkung rührt von der Ueberführung der schwefligen Säure durch den Wasserstoff an der Kathode in hydroschweflige Säure her. Unreinigkeiten werden ausserdem, wie schon früher von anderen vorgeschlagen ist, durch Verwendung löslicher Anoden gefällt. Diese bestehen bei der Verarbeitung von Syrupen aus Blei, bei der von Rohsäften aus Zink, die Kathoden immer aus Zink.

Ozon haben schon Despeissis und Fahrig[2]) zur Vor- oder Nachbehandlung von Zuckersäften, die der Elektrolyse unterworfen werden sollen oder sind, vorgeschlagen. Ozon allein wollen Edward Hagen[3]), sowie Bourdon und Fradin[4]) und Schneller und Wisse[5]) (zum Freimachen der Salze in der Zuckerbrühe von der Melasse) verwenden. Bander will Ozon dadurch erzeugen, dass er in einem hermetisch verschlossenen Centrifugalapparat den Zucker durch Wasserdampf befeuchtet, und zwischen den nahe aneinander gestellten Poldrähten einer elektrischen Maschine Funken überspringen lässt. The Rectifying and Refining Co.[6]) behandelt die zuckerhaltigen Flüssigkeiten gleichzeitig mit Elektricität und mit Ozon, das während des Stromdurchganges oder nachher zugeleitet wird. Die Kathoden bestehen aus

---

[1]) Eclair. él. (1897) 13, 192. — [2]) Vgl. S. 69. — [3]) D. P. 18723 vom 30. 5. 1881. — [4]) F. P. 257189 vom 12. 6. 1896. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 580. — [6]) F. P. 262214 vom 15. 12. 1896.

indifferentem Material, beispielsweise Kohle; die Anoden vortheilhaft aus Aluminium, da die entstehende Thonerde die Reinigung unterstützt. In Vertiefungen der Anoden kann auch noch Thonerde eingetragen werden. Die Entfärbnng und Reinigung auch sehr unreiner und tief dunkler Melassen ist, wie ich durch vergleichende Versuche feststellen konnte, durch dieses Verfahren eine viel weiter gehende, als wenn man die Elektrolyse oder das Ozon allein verwendet.

Zur Trennung der Alkalien von den Melassen will L. Wollheim[1]) die Lösungen aus einem Reservoir in ein gegabeltes Rohr laufen lassen, das am Eingang in die Schenkel die Elektroden enthält. Wenn der Abfluss aus dem Anoden- und dem Kathodenrohr sich verhält wie 9 : 1, soll aus einer 3% Aetzkali und 20% Zucker enthaltenden Lösung in das eine Rohr nur alkalifreier Zucker, in das andere das gesammte Alkali mit nur noch 2% Zucker übergehen.

Stärke,[2]) **Dextrin** und **Gummi** geben bei der mit 6 Bunsen-Elementen ausgeführten Elektrolyse ihrer wässerigen Lösungen mit einer Eisendraht-Anode nach A. Brester[3]) auf dieser ein grünliches Ferrosalz, das an der Luft Ferrioxyd und eine nicht analysirte Säure liefert. Bei Verwendung von Platinelektroden zeigt die Stärkelösung auch nach 5 Tagen noch neutrale Reaction und wird nicht verzuckert.

Bei der Elektrolyse von **Collodium** erhielt derselbe Forscher an der Platinanode eine gelatinöse, farblose

---

[1]) D. P. 41714 vom 22. 8. 1886. — [2]) Ueber Bleichen von Stärke siehe Bd. 2, Abth. 1, S. 48. — [3]) Bull. soc. chim. (1866) 8, 23.

und durchsichtige Substanz, die nach dem Trocknen und Anzünden wie Schiessbaumwolle verbrannte.

Beim Bleichen der **Cellulose**[1]) trennt J. W. Abom[2]) die Anoden von der Cellulose durch eine perforirte Wand und legt gegen diese oder in den Zwischenraum zwischen zwei derartigen Wänden eine Schicht Glas, Asbest oder eines anderen fibrösen Stoffes, der indifferent zum Elektrolyten ist. Zum Reinigen und Bleichen von Ramie bringt Summers[3]) das Material zunächst in die Anodenzelle eines mit Natronlauge, dann in die eines mit Fluoridlösungen beschickten elektrolytischen Apparates. Die erste und die schon früher patentirte zweite Lösung können auch in einem Apparate gemischt werden. Die Sulfit- und elektrischen Anlagen der Kellner Partington Paper Pulp Co. in Hallein beschreibt C. Hofmann.[4]) Villon[5]) will Papierstoff durch Ozon bleichen. Kostet 1 cbm Ozon 0·60 M., so belaufen sich die Kosten für die Bleichung von 6000 kg auf kaum 48 M.; dieses bedeutet eine Ersparniss von 40% gegen das Hermite'sche und von 70% gegen das Chlor-Verfahren.

Um Fasern und Holz schneller mit Säuren, Alkalien oder fäulnisswidrigen Mitteln zu imprägniren, leitet Oncken[6]) bei 75—93° einen Strom hindurch.

Wenn der elektrische Strom auf Getreidekörner, die mit Wasser oder schwachen Salzlösungen (z. B. von

---

[1]) Vgl. a. Bd. 2, Abth. 1, S. 45 ff. — [2]) Sch. P. 7130 vom 8. 2. 1896. — [3]) A. P. 569680 vom 20. 10. 1896. — [4]) Papier-Ztg.; Elektroch. Zeitschr. (1897) 3, 246. — [5]) Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 584. — [6]) D. P. 59880; E. P. 11065 1890; vgl. a. Lum. él. (1893) 50, 348.

Natriumsulfat) bei 20—70° eingeweicht sind, einwirkt, soll er nach Kathreiner's Malzkaffeefabriken[1]) die zwischen Hülse und Stärkekörper befindlichen Stoffe derart verändern, dass bei der nachfolgenden, zur Herstellung von Kaffeesurrogaten vorgenommenen Röstung weniger wasserlösliche, stickstoffhaltige, geschmacksschädliche Zersetzungsproducte entstehen.

[1]) D. P. 90735 vom 17. 4. 1895.

11. Stickstoffbasen.

Amine hat Felix B. Ahrens[1]) aus Nitrilen durch elektrolytische Reduction, namentlich in saurer Lösung, unter Verwendung eines Diaphragmas dargestellt. Bei Verwendung alkalischer Lösungen entsteht überwiegend Ammoniak, das sich auch in sauren Lösungen stets als Nebenproduct bildet.

Aethylamin, $C_2H_7N = C_2H_5 . NH_2$, entsteht aus einer Lösung von Acetonitril in 3%iger Schwefelsäure durch D_{qdm} = 10—11 A. und E = 6·7 V. Verwendet man zur Lösung 5%ige Säure, so wird nur Ammoniak gebildet.

n-Propylamin. $C_3H_9N = CH_3 . CH_2 . CH_2 . NH_2$, wird aus der Lösung von Propionitril in 5%iger Schwefelsäure durch D_{qdm} = 20 A. und E = 6·5 V. gewonnen.

1) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 99.

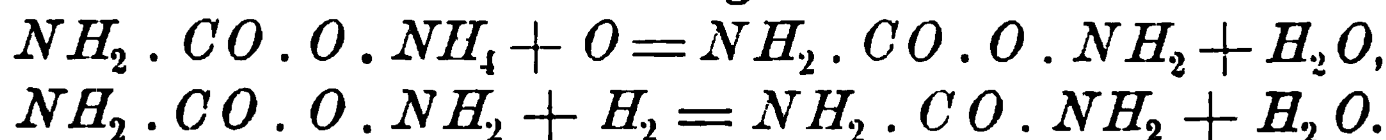
12. Säureamide.

Dimethyldithiocarbaminsäure, $C_3 H_7 NS_2 =$
$= N(CH_3)_2 . CS . SH$,
giebt nach C. Schall[1]) bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes *Tetraäthythiuramdisulfid*,



$$C_{10} H_{20} N_2 S_4 = [CS . N(C_2 H_5)_2]_2 S_2 .$$

Carbamid, Harnstoff, $CH_4 N_2 O = CO(NH_2)_2$, konnte Drechsel[2]) aus carbaminsaurem Ammonium durch Einwirkung von Wechselströmen erhalten. Die Reaction verläuft vielleicht folgendermassen:



$$NH_2 . CO . O . NH_4 + O = NH_2 . CO . O . NH_2 + H_2 O,$$
$$NH_2 . CO . O . NH_2 + H_2 = NH_2 . CO . NH_2 + H_2 O.$$

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 83. — [2]) Ber. (1880) 13, 2436; vgl. a. B. Gerdes, Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinblasen. Inaug.-Diss. Leipzig, 1882.

13. Säurenitrile.

Formonitril, Cyanwasserstoff, *HCN*, entsteht durch dunkle elektrische Entladung nach Boillot[1]) aus Cyan und Wasserstoff, nach Figuier[2]) (als Ammonsalz) aus Methan und überschüssigem Stickstoff; durch Einwirkung von Inductionsfunken nach Berthelot[3]) auf Acetylen und Stickstoff (ohne Abscheidung von Kohle, wenn überschüssiger Wasserstoff vorhanden ist), ferner auf Aethylen, Hexylenhydrür oder Anilin und Stickstoff, nach A. R. Huntington[4]) auf Acetylen und Stickoxyd (neben Wasserstoff und Kohlenoxyd), nach Perkin[5]) auf Stickstoff und Benzol, Ammoniak und Aetherdampf etc.

Umgekehrt zerfällt Cyanwasserstoff auch wieder beim Funkendurchgange, wie schon Gay-Lussac[6]) erkannt hat. Dabei bildet sich nach Berthelot[3]) bei Gegenwart von Wasserstoff *Acetylen* und Stickstoff. Mit Schwefelsäure angesäuerte Blausäure zerfällt nach Gay-Lussac[6]) bei der Elektrolyse in Wasserstoff und *Cyan*. Concentrirte, die mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, liefert nach Schlagdenhauffen[7]) Kohlendioxyd und Ammoniak.

---

[1]) Compt. rend. (1872) 76, 628. — [2]) Bull. soc. chim. (1886) 46, 61. — [3]) Bull. soc. chim. (1869) 13, 107; Ann. 150, 60. — [4]) E. P. 14855 vom 6. 8. 1895; D. P. 93852. — [5]) Jahresber. Chem. 1870, 399. — [6]) Ann. chim. phys. (1811) 78, 245. — [7]) Jahresber. Chem. 1863, 305.

Cyanide erhält Readman,[1]) indem er auf ein elektrisch erhitztes Gemisch der Oxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien mit Kohle Stickstoff oder Generatorgase wirken lasst. Das Gemisch befindet sich in einem Raume *A* (Fig. 1), der von einer Kohlenfütterung *D*, Chamotte *C* und dem Eisencylinder *B* umschlossen

Fig. 1.



ist. Als eine Elektrode geht der Kohlenstab *M* durch die Bodenplatte *P* hindurch, als andere die durch Porzellan und Asbest *F* isolirte Kohle *G* durch den Deckel *E*. Dieser trägt ausserdem die Fülltrichter *K*, deren untere Enden mit den Gaseinleitungsröhren *H* in Verbindung stehen. Die Abgase entweichen durch *T*. Die Schmelze fliesst durch *Q* in den Behälter *R* ab und wird

[1]) E. P. 6621, 1894.

6*

durch das mit Schaulöchern *U* versehene Gehäuse *S* vor der Einwirkung der Luft geschützt.

Dasselbe Verfahren hat T. L. Willson[1]) nacherfunden. Nach N. Caro und A. Frank[2]) nimmt man die Umsetzung der Carbide, die sich bei dem oben beschriebenen Processe bilden, in geschlossenen Gefässen in Gegenwart von Wasserdampf bei Dunkelrothgluth vor. Aus Erdalkalicarbiden kann man auf diese Art direct Alkalicyanide herstellen, wenn man jene mit Alkalien oder Alkalisalzen mischt. Bei dem Ueberleiten von freiem Stickstoff muss die Anregung zur Cyanbildung durch Wasserdampf erfolgen. Diese ist aber nicht nöthig, wenn man[3]) den Stickstoff im Entstehungszustande wirken lässt. So kann man z. B. Ammoniakgas über Carbid oder ein Gemisch von Carbiden oder von Carbid mit Alkalien (Oxyd, Hydroxyd, Carbonat etc.) leiten. Stickstoff wird gebunden; es entweicht fast reiner Wasserstoff, der z. B. als Heizmaterial bei dem Verfahren dienen kann. Wendet man Stickoxyde an, so wirkt der daraus abgespaltene Sauerstoff auf einen Theil des Carbids oder auf Beimengungen oxydirend. Der inactive Stickstoff kann[4]) ohne Gegenwart von Wasserdampf auch durch Oxyde, die der Reactionsmasse beigegeben sind oder darin erzeugt werden, zur Cyanbildung angeregt werden. Auf ein ganz ähnliches Verfahren haben A. v. Rad und J. Rosenfels[5]) ein englisches Patent erhalten.

Danckwardt[6]) will Cyanide dadurch erhalten, dass er die aus geschmolzenen Alkalichloriden durch Elektro.

---

[1]) E. P. 21997/1895; El. Rev. London (1897) 40, 394. — [2]) D. P. 88363 vom 31. 3. 1895. — [3]) D. P. 92587 vom 1. 12. 1895. — [4]) D. P. 95660 vom 1. 1. 1896. — [5]) E. P. 1022 vom 15. 1. 1896. — [6]) A. P. 569325 vom 13. 10. 1896.

lyse frei gemachten Alkalimetalle auf Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende Substanzen wirken lässt.

Kaliumcyanid giebt bei der Elektrolyse der wässrigen Lösung[1]) nach Faraday an der Kathode Wasserstoff und Kali, an der Anode keinen Sauerstoff. Dieser addirt sich nach Kolbe[2]) zu dem Cyanid unter Bildung von *Cyanat.* Eisenanoden lösen sich nach G. Gore etwas bei Verwendung dichter Ströme. Kohlenanoden liefern nach A. Bartoli und G. Papasogli *Mellogen*, mit Kohle gemischt, Graphitanoden *Graphitsäure.* Die Flüssigkeit färbt sich roth. An der Kathode entwickelt sich viel, an der Anode kein Gas.

Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz), $4\,KCN.Fe(CN)_2 + 3\,H_2\,O$, stellt J. D. Gilmour[3]) dar, indem er die bei 1000° durch Ueberleiten von Stickstoff über ein Gemisch von Kohle und Kaliumhydroxyd erhaltene Schmelze mit Eisenelektroden elektrolysirt. Das Hydroxyd kann durch das Carbonat ersetzt werden. Erdalkaliferrocyanide werden auf ähnliche Art und Weise erhalten. Readman[4]) gewinnt Ferrocyanide nach derselben Methode und in demselben Apparate wie die Cyanide unter Zufügen von Eisen zum Alkali-Kohle-Gemische.

Bei der Elektrolyse einer verdünnten Lösung erhält man nach Perrot[5]) an der Anode *Kaliumferricyanid*, bei der Zersetzung einer concentrirten Lösung mit starken Strömen *Berlinerblau* und *Cyanwasserstoff*, nach Schlagdenhauffen[6]) ausserdem noch *Cyan.* Bei der

---

[1]) T. 719. — [2]) Vgl. Schlagdenhauffen, Jahresber. Chem. 1863, 305. — [3]) E. P. 24116 vom 31. 12. 1892. — [4]) Vgl. S. 83. — [5]) T. 720. — [6]) Jahresber. Chem. 1863, 305; vgl. a. Smee und Schönbein, J. prakt. Chem. (1843) 30, 145.

Elektrolyse mit Kupferanode entsteht nach Perrot[1]) kein Berlinerblau, sondern *Kupfercyanid*, bei der mit Silberanode nach Wöhler[2]) *Silberferrocyanid.*

Kaliumferricyanid (rothes Blutlaugensalz), $3KCN.Fe(CN)_3$, bildet sich bei der elektrolytischen Oxydation von gelbem Blutlaugensalz.[3]) Petri[4]) arbeitet dabei mit Diaphragma, E = 1·4—5·4 V. und eventuell mit Quecksilberkathode. Die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt[5]) vermeidet Verunreinigungen mit Kaliumhydroxyd durch Zusatz von Calciumferrocyanid. Bei der Elektrolyse entsteht an der Kathode *Kaliumferrocyanid*, an der Anode *Berlinerblau.*

Berlinerblau, $Fe_7(CN)_{18} = 4Fe(CN)_3 \, . \, 3Fe(CN)_2$, wird bei der Elektrolyse von gelbem und rothem Blutlaugensalz, sowie Nitroprussidnatrium[6]) an der Anode gebildet.[3]) Es kann auch nach dem Verfahren von C. Luckow[7]) zur allgemeinen Darstellung unlöslicher Verbindungen erhalten werden. Goebel[8]) behandelt eine Aufschwemmung des Niederschlages, der aus Kaliumferrocyanidlösung durch Ferrosalzlösung erhalten ist, in Wasser, das 1—20% Mineralsäure enthält, im Anodenraum eines elektrolytischen Apparates. Bei langer Stromeinwirkung entsteht ein dunkles *Grün.* Der Wasserstoff wird durch Zusatz von Mangansuperoxyd oder organischen Nitroverbindungen unschädlich gemacht.

Nitroprussidnatrium, $C_5N_6Na_2FeO + 2H_2O = Na_2Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$, giebt nach W. Weith[9]) bei

[1]) T. 720. — [2]) Chem. N. (1868) 18, 189. — [3]) Vgl. S. 85. — [4]) E. P. 7426/1886. — [5]) El. Rev. (1893) 32, 216. — [6]) Vgl. S. 87. [7]) D. P. 91707 vom 4. 12. 1894; vgl. Bd. II, Abth. 2, S. 4. — [8]) E. P. 14088/1893. — [9]) Bull. soc. chim. (1868) [2] 10, 121; Jahresber. Chem. (1863) 306; (1868) 311.

der Elektrolyse der verdünnten Lösung erst nach längerer Zeit und nach Entfernung des gebildeten Eisensalzes an der Kathode Ammoniak, bei der Zersetzung der concentrirten sofort und in reichlicher Menge. An der Anode bildet sich im ersteren Falle *Berlinerblau*, Sauerstoff und Stickstoff, nach längerer Dauer auch Stickoxyd, im letzteren Falle Stickoxyd.

Acetonitril (Methylcyanid, Aethannitril), $C_2H_3N = CH_3 . CN$, geht nach Felix B. Ahrens[1]) bei der Elektrolyse der schwefelsauren Lösung in *Aethylamin* über.

Proprionitril (Aethylcyanid, Propannitril), $C_3H_5N = C_2H_5 . CN$, liefert auf dieselbe Art und Weise *n-Propylamin.*

Cyan (Oxalsäurenitril, Aethandinitril), $(CN)_2$, will Morren[2]) beim Ueberspringen von Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre erhalten haben. Berthelot[3]) konnte so weder durch Funken noch im Lichtbogen Cyan darstellen. Durch Elektrolyse kann man es aus Kaliumferrocyanidlösung[4]) erhalten. A. E. Morgans[5]) elektrolysirt Cyanide. Mengt man sie mit Halogeniden, so entstehen Cyanverbindungen. H. Mehner[6]) zersetzt eine Baryumcyanidschmelze bei Weissgluth mit einer Kohlenkathode, die durch den Strom zum Glühen gebracht ist. Das Cyanid wird an der Kathode durch deren Verbrauch und Zuleiten von Stickstoff regenerirt. Um das Cyan unmittelbar zu binden, kann auch[7]) der Cyanidschmelze an der Anode Natrium-

---

[1]) Vgl. S. 80. — [2]) Compt. rend. (1859) 48, 342. — [3]) Compt. rend. (1876) 82, 1360. — [4]) Vgl. S. 85. — [5]) E. P. 2660 vom 6. 2. 1895. — [6]) D. P. 91814 vom 15. 6. 1895; F. P. 261862 vom 3. 12. 1896. — [7]) D. P. 94493 vom 29. 11. 1895.

chlorid o. dgl. vorgeschaltet werden. Man hält dann die beiden Schmelzen durch ein Diaphragma *D* (Fig. 2) und einen Treppenrost oder ein Steingitter *T* getrennt. Die negative Elektrode wird durch die Koksfüllung *K*, der der Strom durch E_1 zugeleitet wird und die im Verlaufe der Reaction nachsinkt, gebildet. Der sie aufnehmende Schacht *S* steht nach Art communicirender Röhren mit

Fig. 2

M

A

dem kürzeren S_1 in Verbindung, der mit Koks und Natriumchlorid beschickt ist und die Anode *E* enthält. Die Cyanidschmelze befindet sich in S_2. Die Beschickung der Schächte erfolgt durch den Mund *M* und M_1. Durch *N* wird Stickstoff (z. B. Generatorgas) eingeleitet. Ist kein Natriumchlorid vorgeschaltet, so zieht das Cyan durch C_1 ab; sonst entweicht hier Chlor, während Natriumcyanid zwischen Diaphragma und Rost abgeführt wird. Die Verbrennungsgase entweichen durch *A*.

Cyan wird durch den elektrischen Funken nach Davy, sowie Andrews und Tait[1]) unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt. Ist auch nur eine Spur Feuchtigkeit zugegen, so entstehen daneben nach Berthelot[2]) *Cyanwasserstoff* und *Acetylen.* Ferner bildet sich *Paracyan,* das auch durch Einwirkung dunkler Entladungen schnell erhalten werden kann. Schneller als durch Funken erfolgt die Zersetzung im Lichtbogen. Ist das Cyan feucht, so entstehen dabei nach H. Buff und Hofmann[3]) Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak.

---

[1]) J. chem. soc. (1861) 13, 344. — [2]) Compt. rend. (1876) 82, 1360. — [3]) Ann. (1860) 113, 135.

II. Aromatische Reihe.

1. Kohlenwasserstoffe.

Die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe geht nach S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[1]) sehr leicht durch dunkle elektrische Entladungen vor sich.

Benzol, Phen, C_6H_6. Beim Durchschlagen von Inductionsfunken zwischen zwei einander sehr genäherten Platinspitzen, die in Benzol tauchen, entwickelt sich nach A. Destrem[2]) ein Gasgemenge, das aus 42—43% *Acetylen* und 57—58% Wasserstoff besteht. In der Flüssigkeit findet sich nach Beendigung der Einwirkung *Diphenyl* und eine beim Concentriren oder Abkühlen auskrystallisirende Verbindung. Acetylen hat P. de Wilde[3]) auch erhalten, wenn er Inductionsfunken auf Benzol wirken liess, das in die Torricelli'sche Leere gebracht war. Reines Benzol wird selbst durch den Strom von 400 Chromsäure-Elementen nicht zersetzt. Dagegen kann man eine Mischung von 20 ccm Benzol, 65 g Alkohol und 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1) schon mit 5 Bunsen-Elementen elektrolysiren. Dabei erhielt A. Renard[4]) einen bei 171° schmelzenden Körper.

---

[1]) Ber. (1897) 30, 135. — [2]) Bull. soc. chim. (1884) 42, 267. — [3]) Bull. soc. chim. (1866) 5, 267. — [4]) Compt. rend. (1880) 91, 175.

den er *Isobenzoylglycol*, $C_6H_6(OH)_2$, nannte. Bei der Wiederholung der Versuche bekamen L. Gattermann und F. Friedrichs[1]) mit E = 6 V. denselben Körper, erkannten ihn aber als *Hydrochinon*. Ausbeute auf 20 ccm Benzol 2 g rohes p-Dioxybenzol.

Bei Einwirkung von Ozon auf Benzol wollen Houzeau und Renard[2]) *Ameisensäure*, *Essigsäure* und eine amorphe, weisse, sehr explosive Substanz erhalten haben, die sich beim Aufbewahren zersetzt und durch Einwirkung von Wasser Ameisensäure, Essigsäure und Spuren einer festen, leicht löslichen Säure bildet. Daneben soll nach Nencki und Giacosa[3]) *Phenol* entstehen. Leeds[4]) konnte weder den explosiven Körper noch Phenol, wohl aber neben den beiden genannten Säuren *Oxalsäure* nachweisen.

Unter dem Einflusse elektrischer Entladungen vereinigt sich nach Berthelot[5]) 1 ccm Benzol mit 250 ccm Wasserstoff zu einem harzartigen Polymeren $(C_6H_8)_n$ und mit 4—5 ccm Stickstoff ebenfalls zu einem harzartigen polymeren Condensationsproduct, das sich bei starkem Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak zersetzt. Nach neueren Untersuchungen[6]) liegt die Grenze der Aufnahmefähigkeit des Benzols für Stickstoff bei 0·12 seines Gewichts und scheint ein *Diphenylendiamin* zu entstehen.

Toluol, Methylphen, $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$, liefert bei der Einwirkung von Inductionsfunken nach A. Destrem[7])

---

[1]) Ber. (1894) 27, 1942. — [2]) Ann. (1873) 170, 123. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. (1880) 4, 339. — [4]) Ber. (1881) 14, 975. — [5]) Compt. rend. (1876) 82, 1360. — [6]) Ann. chim. phys. (1897) 11, 85; Éclair. él. (1897) 11, 96. — [7]) Bull. soc. chim. (1884) 42, 267.

ähnlich wie Benzol ein Gasgemenge aus 23—24% *Acetylen* und 76—77% Wasserstoff, ferner *Diphenyl* und eine braunrothe, in Toluol lösliche Verbindung, die bei Concentration oder Abkühlen ausfällt. Bei der Elektrolyse einer alkoholischen, mit Schwefelsäure versetzten Lösung[1]) hat A. Renard[2]) *Benzaldehyd* und *Phenose*, $C_6 H_6 (OH)_6$, erhalten.

Naphtalin, Naphten, $C_{10} H_8$, zerfällt beim Durchgange von Inductionsfunken durch seinen in der Torricelli'schen Leere befindlichen Dampf. Unter den dabei entstehenden Gasen fand P. de Wilde[3]) *Acetylen*.

Diphenyl, $C_{12} H_{10} = (C_6 H_5)_2$, entsteht nach A. Destrem[4]) beim Durchschlagen von Inductionsfunken durch Benzol und Toluol; aus Monobrombenzol nach Christomanos,[5]) wenn man in die Lösung Natrium oder Zink giebt und diese Metalle mit dem positiven Pole einer Batterie aus 2 Bunsen-Elementen verbindet.

[1]) Vgl. S. 90. — [2]) Compt. rend. (1880) 91, 175. — [3]) Bull. soc. chim. (1866) 5, 267. — [4]) Vgl. S. 90 u. 91. — [5]) Gazz. chim. (1875) 5, 402.

2. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

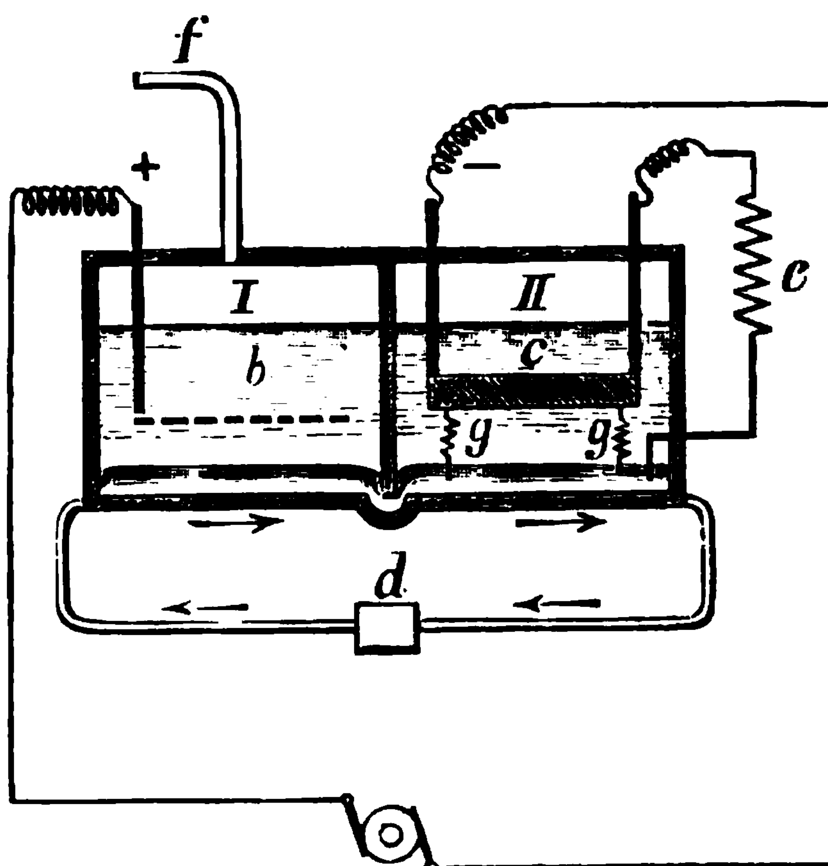
Die Reduction von Nitroverbindungen stellt sich W. Löb[1]) so vor, dass die Nitrogruppe Wassermolecüle aufnimmt. In alkalischer Lösung werden dann durch Natrium vom Stickstoff alle Hydroxylgruppen oder alle bis auf eine abgetrennt. Je zwei der verbleibenden Reste treten zu Azo- oder Azoxykörpern zusammen. Ist eine weitere Reduction durch Natrium ausgeschlossen, so kann sich Wasserstoff im Entstehungszustande an die gebildeten Producte anlagern unter Bildung von Hydrazo- oder Amidokörpern. Der Wasserstoff in saurer Lösung verhält sich ähnlich wie das Natrium in alkalischer. Da aber im Verlaufe der Reaction kein Wechsel in den reducirenden Agentien eintritt, treten die Zwischenproducte schwieriger auf. In schwefelsaurer Lösung wird nach Gattermann[2]) die Nitro- in die Amidogruppe übergeführt und das in p-Stellung zur Amidogruppe befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt. Die Reaction verläuft an der Kathode unter Bildung eines Hydroxylaminderivats als Zwischenproduct. Die allgemeine Anordnung für die weiter unten im einzelnen zu beschreibenden Versuche war folgende. Als Kathodenflüssigkeit dient die unter Erwärmen hergestellte Lösung

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 529. — [2]) Ber. (1896) 29, 3034.

des Nitrokörpers in concentrirter Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit, durch ein Diaphragma von ersterer geschieden, 75—100%ige Schwefelsäure. Die 12 bis 15 qcm grossen Elektroden bestehen aus Platin. E = 5—6 V., I = 1½—3 A., Dauer 12—24 Stdn. Die Erwärmung durch den Strom ist ohne Nachtheil, beschleunigt sogar in manchen Fällen die Reaction.

Fig. 3.



C. Kellner[1]) will zur Reduction elektrolytisch erzeugtes Alkaliamalgam gebrauchen, um Nebenreactionen zu vermeiden, welche die Ausbeute verschlechtern. In der Zelle *I* (Fig. 3) ist *b* eine widerstandsfähige Anode. Eine Quecksilberschicht am Boden bildet die Kathode und gleichzeitig, da sie durch den zwischen beiden Zellen und der Scheidewand gebildeten Syphon hindurchgeht

[1]) D. P. 94736 vom 11. 2. 1896; E. P. 3090/1896.

die Lösungsanode der mit Kathode *c* versehenen Zelle *II*. In *I* befindet sich Alkalichloridlösung, in *II* z. B. eine organische Nitroverbindung. Das bei der Elektrolyse in *I* gebildete Alkaliamalgam wird, z. B. durch Pumpe *d*, nach *II* befördert. Hier wird es mit der Kathode *c* durch die Leitungen g kurz geschlossen. Es entwickelt sich an *c* Wasserstoff, der im Entstehungszustande die Nitrokörper reducirt. Diese Reduction kann geregelt werden: 1. durch Aenderung der Stärke des Hauptstromes, wodurch das Amalgam an Alkalimetall reicher oder ärmer wird; 2. dadurch, dass man die Zersetzungsgeschwindigkeit des Amalgams in *II* variïrt. Zu dem Zwecke kann der Kurzschluss entfernt und durch einen Regulirwiderstand *e* ersetzt werden. Man kann auf diese Weise aus Nitrokörpern nach Belieben vorzugsweise Azo-, Hydrazo- oder Amidokörper erhalten.

Nitrobenzol, $C_6H_5.NO_2$, hat E. D. Kendall[1]) im Kathodenraum (während sich in der Anodenabtheilung angesäuertes Wasser befand) elektrolytisch zu *Anilin* reducirt. Kennedey[2]) verwendet bewegliche Elektroden. Dasselbe Product erhält K. Elbs[3]) beim Arbeiten mit Zinkkathode und $D_{qdm} = 10—15$ A. in einer 40—60° warmen Lösung von 20 g Nitrobenzol in 200 ccm Alkohol, 50 g Schwefelsäurehydrat und 200 ccm Wasser; ebenso A. Voigt[4]) aus schwefel- und essigsaurer Lösung, aber nicht bei Gegenwart von Kalilauge. Dagegen entstand bei Versuchen C. Häussermanns[5]) mit Platinkathode aus der Lösung von 25 g Nitrobenzol in 300 ccm Alkohol,

---

[1]) D. P. 21131; A. P. 256330. — [2]) Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabr. 1, 12. — [3]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209. — [4]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 161. — [5]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 129.

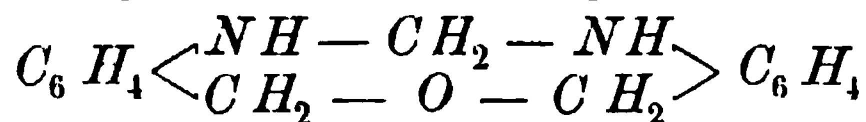
30 g Schwefelsäure und 100 ccm Wasser während 10stündiger Einwirkung von $D_{qdm} = 6$ A. und E. = 4·5 V. *Benzidinsulfat*, wenig *Azoxybenzol* und ein nicht weiter untersuchter Körper. Auch wenn man [1]) das einerseits mit verd. Schwefelsäure, andererseits mit Alkohol und Schwefelsäure (30 g Schwefelsäure, 40 ccm Wasser, 350 ccm Alkohol) beschickte und auf 60° erwärmte Bad erst in den Stromkreis einschaltet und dann das in Alkohol gelöste Nitrobenzol innerhalb 3 Stdn. in den Kathodenraum fliessen lässt, bildet sich *Hydrazobenzol*, bezw. *Benzidinsulfat* neben Spuren von *Anilin*. .

Arbeitet man in concentrirter schwefelsaurer Lösung. so entsteht unter intermediärer Bildung einer Hydroxylaminverbindung *p-Amidophenol*. Die Reaction ist auch auf Homologe ausdehnbar. L. Gattermann [2]) löst ganz allgemein den Nitrokörper in der 5—10fachen Menge conc. Schwefelsäure und verwendet diese Lösung als Kathodenflüssigkeit, während als Anodenflüssigkeit 75 bis 100%ige Schwefelsäure dient. Unter Verwendung von Platinelektroden wird 12—24 Stdn. mit $D_{qdm} = 8$ bis 22 A. und E. = 4—6 V. elektrolysirt. Die starke Erwärmung durch den Strom beschleunigt die Reaktion. Aus 20 g Nitrobenzol (150 g Schwefelsäure) werden 20—25 g rohes Amidophenolsulfat erhalten. Verwendet man zur Lösung des Nitrobenzols Vitriolöl, als Anodenflüssigkeit ebenfalls conc. Schwefelsäure, eine grosse Kathode und eine kleine Anode, so erhält man nach A. A. Noyes und A. A. Clement [3]) *p-Amidophenol-o-*

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209. — [2]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 210; Ber. (1893) 26, 1846; (1894) 27, 1927; D. P. 75260 vom 7. 2. 1893 für die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [3]) Technology Quarterly (1893) 6, 62; Ber. (1893) 26, 990; J. chem. Soc. (1893) 406; A. P. 511450.

sulfonsäure. J = 3 A., E = 5 V., Dauer 15 Stdn. Die Flüssigkeit färbt sich sehr schnell tief blau und erwärmt sich auf 80—90°. Die Anodenflüssigkeit wird allmählich rauchend (spec. Gewicht 1·94); ab und zu wird sie zur Verringerung des Widerstandes mit etwas Wasser versetzt. Aus 50 g Nitrobenzol (200 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·84) gewinnt man so 30 g wasserfreie p-Amidophenol-o-sulfonsäure, d. h. 40% der Theorie. Bei 50—60° werden kleinere Ausbeuten erzielt; über 100° tritt Verkohlung ein.

W. Löb[1]) hat bei der Elektrolyse einer Suspension von Nitrobenzol in rauchender Salzsäure oder einer Lösung in alkoholischer Salzsäure oder in Gemischen von Salzsäure und Essigsäure p- und o-*Chloranilin* mit *Phenylchloramin* als Zwischenproduct erhalten. Bei Verwendung von Bromwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Bromverbindungen. Bei der elektrolytischen Reduction von Nitrobenzol in salzsaurer alkoholischer Lösung mit Strömen schwacher Spannung bei Gegenwart von Formaldehyd als Condensationsmittel hat er[2]) einen beständigen basischen Körper von der Formel:



$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH - CH_2 - NH \diagdown \\ \diagdown CH_2 - O - CH_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$$

gewonnen. Bei Strömen höherer Spannung entstand der erwartete o-*Hydroxylaminobenzylalkohol.*

W. Löb[3]) hat ferner Versuche angestellt, ob allgemein bei der Reduction von Nitrokörpern in saurer Lösung primär ein im Ammoniakrest substituirtes Anilin entsteht, das dann secundär den Substituenten

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 46. — [2]) 69. Vers. Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Chem.-Ztg. (1897) 21, 830. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 471.

in den Benzolkern treten lässt gemäss, dem Schema: $C_6 H_5 . NO_2 + 2 H_2 + HX = C_6 H_5 . NHX + 2 H_2 O$ und $C_6 H_5 NHX = C_6 H_4 X . NH_2$. Die Versuche verliefen nicht in dem angestrebten Sinne. Die Lösung von 25 ccm Nitrobenzol in 100 ccm Ameisensäure, die mit 3 ccm conc. Schwefelsäure versetzt war, gab als Kathodenflüssigkeit mit Platin oder Blei als Kathode (Anodenflüssigkeit: verd. Schwefelsäure, Anode: Kohle oder Platin) mit Strömen von 0·5—22 A. und 4—30 V. bei 30—40° oder der Siedetemperatur in 2—50 Stunden primär hauptsächlich *Hydrazobenzol*, das sich durch die Säure schon während der Elektrolyse in ameisensaures *Benzidin* umlagerte. Ausbeute 70% der Theorie. Die erhofften Amidobenzoësäuren wurden nicht erhalten. Eine in kleiner Menge entstandene violettblaue Base wurde nicht weiter untersucht. Nach K. Elbs[1]) erhält man bei der von Gattermann angegebenen elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols sehr schlechte Ausbeuten an p-Amidophenol wegen der grossen Menge Schwefelsäure, die als Lösungsmittel gebraucht werden muss. Ersetzt man sie durch Essigsäure (während verhältnissmässig wenig Schwefelsäure zur Verbesserung der Leitfähigkeit zugesetzt wird), so erhält man mehr *p Amidophenol*, aber stets gleichzeitig viel *Anilin*, das auch nach Gattermann's Vorschrift immer entsteht. Es ist also wohl nicht als Nebenproduct, sondern als normales Reductionsproduct aufzufassen. Seine Bildung überwiegt, wenn man mit Bleikathoden die Elektrolyse lange fortsetzt, weil dann jedenfalls der Bleischwamm an der Reductions-

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 473.

wirkung theilnimmt. So lieferten 40 g Nitrobenzol, in 72 g Eisessig und 45 g Schwefelsäure im Kathodenraum (Anodenflüssigkeit verd. Schwefelsäure 3 Vol. : 1 Vol.) mit $D_{qdm} = 2—2·5$ A. bei 80° 3 Tage elektrolysirt (E = 3·5 V.) 23 g Anilin, 9 g p-Amidophenol, 1 g *p-Amidophenolsulfonsäure* und Spuren von Farbstoff. Wurden dagegen Platinkathoden angewendet, so wurden unter denselben Versuchsbedingungen, nur bei höherer Stromdichte (3·5—5 A.) blos 8 g Anilin, dagegen 19 g p-Amidophenol und daneben 0·5 g p-Amidophenolsulfonsäure und 0·2 g Farbstoff erhalten. Die directe Bildung von Anilin aus Nitrobenzol lässt sich bei Verwendung von Platinelektroden nach unseren derzeitigen Kenntnissen nicht erklären. W. Löb [1]) hat bei der Elektrolyse einer mit 3 ccm conc. Schwefelsäure versetzten Lösung von 10 g Nitrobenzol in 50—150 ccm Eisessig, dem zuweilen noch 10—20 g Oxalsäure beigefügt wurden, mit Strömen von 1—20 A. und 4—18 V. in 6—12 Stdn. bei 30—40° als Hauptproduct *Benzidin*, als Nebenproducte *Azobenzol*, spurenweise *p-Amidophenol* und die violette Base erhalten. Die Ausbeuten an Benzidin betragen ohne Zusatz der Oxalsäure 70—80% der Theorie. Dass bei der Reduction der Nitrokörper intermediär Phenylhydroxylamin entsteht, hat L. Gattermann [2]) dadurch nachgewiesen, dass er es mit Benzaldehyd, der von vornherein zugegeben wurde, condensirte. Zu dem Zwecke wurde mit Platinelektroden und J = 1—2 A., E = 5 bis 6 V. einen Tag lang eine Lösung von 18 g Nitrobenzol und 20 g Benzaldehyd in 40 g Eisessig, der 40 g

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 471; vgl. a. S. 97. — [2]) Ber. (1896) 29, 3040.

conc. Schwefelsäure zugesetzt waren, elektrolysirt, wobei als Anodenflüssigkeit ein Gemisch aus 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser diente. Es entstand *Benzylidenphenylhydroxylamin.*

Aus alkoholisch-alkalischer Lösung von Nitrobenzol (25 g auf 40 g Natriumhydroxyd, 50 g Wasser und 350 ccm Alkohol) hat C. Häussermann[1]) durch $D_{qdm} =$ 7—10 A. und E = 6 V. in 10 Stdn. unter mässiger Wasserstoffentwicklung an der aus Eisen bestehenden Kathode 60% der Theorie an *Hydrazobenzol* erhalten. Als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Natronlauge, als Anode Kohle. Eine Erwärmung des Bades wurde vermieden. E. Straub[2]) macht darauf aufmerksam, dass die Zusammensetzung und hauptsächlich die Menge des leitenden Lösungsmittels, dem Aetzkali oder ein Kaliumsalz zugesetzt ist, so gewählt werden müsse, dass alle Zwischenproducte (Azoxy- und Azoverbindungen) in Lösung gehalten werden. Nach W. Löb[3]) liefert bei Verwendung von Platin als Kathode die Einwirkung eines Stromes von 1·2—0·5 A. ($D_{qdm} =$ 1·8—0·75 A.) und 6·5 V. auf eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 70 ccm Alkohol und 30 ccm conc. wässriger Ammoniakflüssigkeit, der zur Erhöhung des Leitvermögens 5 g Salmiak zugesetzt sind, 5·5 g *Azobenzol* und 2 g *Hydrazobenzol.* Man kann auch den Process so leiten, dass nur *Azo-* und *Azoxybenzol* erhalten werden. Zu dem Zwecke elektrolysirt K. Elbs[4]) eine Lösung von 20 g Nitrobenzol in 300 ccm 10%iger Kalilauge und 100 ccm Alkohol unter Verwendung eines Diaphragmas und von

---

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 129. — [2]) D. P. 79731 vom 24. 5. 1894. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 3, 471; vgl. a. S. 97. — [4]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209.

Kalilauge als Anodenflüssigkeit zwischen Blei oder Quecksilber als Kathode und Platin als Anode mit D_{qdm} = 1—2 A. bei 30—50° unter stetem Aufrühren des nicht gelösten Nitrobenzols. Der Versuch wird abgebrochen, ehe alles Nitrobenzol reducirt ist. Azoxybenzol überwiegt gewöhnlich in dem schwankend gemengten Reactionsproduct.

m-Dinitrobenzol, $C_6H_4N_2O_4 = C_6H_4(NO_2)_2$, liefert nach L. Gattermann und Abresch[1]) bei der Elektrolyse der Lösung in concentrirter Schwefelsäure *o-p-Diamidophenol.*

p-Chlornitrobenzol, $C_6H_4 . Cl . NO_2$, lösten A. Noyes und J. T. Dorrance[2]) in der 2½—3fachen Menge conc. Schwefelsäure, trennten davon durch eine Thonzelle conc. Schwefelsäure, die als Anodenflüssigkeit diente und während des Processes durch Zusatz verd. Schwefelsäure am Rauchendwerden gehindert wurde. Bei 40—50stündigem Durchgange eines Stromes von 1—2 A. zwischen grosser Platinkathode und kleiner Platinanode entstand *p-Amidophenolsulfonsäure.*

m-Bromnitrobenzol, $C_6H_4 . Br . NO_2$, giebt nach L. Gattermann und Heider[3]) bei der elektrolytischen Reduction der Lösung in conc. Schwefelsäure *1, 3, 4-Bromaminophenol.*

Nitrotoluole,[4]) $C_7H_7NO_2 = C_6H_4(NO_2) . CH_3$, will E. D. Kendall[5]) elektrolytisch zu *Toluidinen* reducirt

---

[1]) Ber. (1893) 26, 1848; D. P. 75260 vom 7. 2. 1893 für die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [2]) J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 855; Ber. (1895) 28, 2349. — [3]) Ber. (1894) 27, 1931. — [4]) Vgl. die entsprechenden Arbeiten über Nitrobenzol, S. 95 ff. — [5]) D. P. 21131; A. P. 256330.

haben, unter Verwendung von verd. Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit.

o-Nitrotoluol geht nach C. Häussermann[1]) bei der elektrolytischen Reduction der schwefelsauren oder salzsauren Lösung in *o Tolidin* über; daneben bildet sich sehr wenig *o-Toluidin*. L. Gattermann und Abresch[2]) haben (*as*) *o-Amido-m-kresol* erhalten. Ist gleichzeitig Benzaldehyd zugegen, so entsteht nach L. Gattermann[3]) *Benzyliden-o-Tolylhydroxylamin.* Eine alkalische Lösung liefert nach C. Häussermann[4]) *Hydrazotoluol*, aber in schlechterer Ausbeute als aus dem Nitrobenzol Hydrazobenzol entsteht.

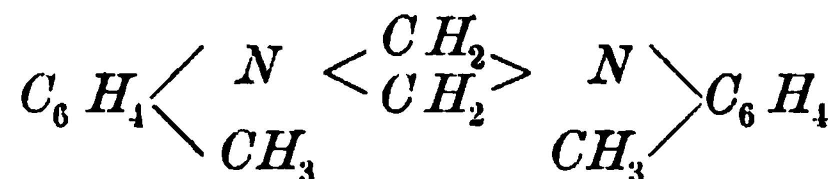
m-Nitrotoluol kann in schwefelsaurer Lösung nach L. Gattermann und Heider[5]) zu (*as*) *m-Amido-o-kresol* reducirt werden; auch dessen Sulfosäure kann entstehen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzaldehyd hat L. Gattermann[3]) *Benzyliden m-Tolylhydroxylamin* gewonnen.

p-Nitrotoluol liefert bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung nach C. Häussermann[1]) in der Hauptsache *p-Toluidin*,[6]) nach L. Gattermann und K. Koppert,[7]) wenn eine Lösung von p-Nitrotoluol in der 6—8fachen Menge conc. Schwefelsäure so lange reducirt wird, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag

---

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209. — [2]) Ber. (1894) 27, 1929; D. P. 75260 vom 7. 2. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [3]) Vgl. S. 99. — [4]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 129. — [5]) Ber. (1894) 27, 1930; D. P. 75260 vom 7. 2. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [6]) Vgl. a. A. A. Noyes u. J. T. Dorrance, J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 855; Ber. 28, 2849. — [7]) Ber. (1893) 26, 1852 u. 2810; D. P. 75261 vom 19. 2. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

giebt, der sich beim Erwärmen in Wasser vollkommen löst, *Nitroamino-o-Benzyltoluol*. Dieses bildet sich aus dem intermediär entstandenen *p-Amidobenzylalkohol* durch Condensation mit noch unverändertem Nitrotoluol, kann auch als *Nitroaminophenyltolylmethan* aufgefasst werden und geht bei weiterer elektrolytischer Reduction schliesslich in *Diaminophenyltolylmethan* über. Eine salzsaure alkoholische Lösung lieferte W. Löb[1]) bei Gegenwart von Formaldehyd mit 60% Ausbeute *Dimethyl-p-Toluidin* durch Reduction des Zwischenproductes



Ist in essig-schwefelsaurer Lösung gleichzeitig Benzaldehyd zugegen, so entsteht nach L. Gattermann[2]) *Benzyliden-p-Tolylhydroxylamin.*

Aus der Lösung in alkoholischer Kalilauge hat K. Elbs[3]) *p-Azoxytoluol* und *p-Azotoluol* erhalten. Die Reaction verläuft viel träger und unvollkommener als beim Nitrobenzol.

Durch elektrolytische Oxydation hat K. Elbs[4]) das p-Nitrotoluol in *p-Nitrobenzylalkohol* übergeführt. Als Kathodenflüssigkeit verwendet er Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·6—1·7 und trennt davon durch ein Diaphragma die Anodenflüssigkeit, die aus 15 g p-Nitrotoluol in 80 g Eisessig, 15 g conc. Schwefelsäure und 7 g Wasser besteht. Kathode ein Nickeldrahtnetz; Anode ein Platinblech von 71·4 qcm einseitiger = 142·8 qcm

[1]) 69. Vers. Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Chem.-Ztg. (1897) 21, 830; vgl. a. S. 97. — [2]) Vgl. S. 99. — [3]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 210. — [4]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 522.

Gesammtoberfläche; J = 1—2 A.; E = 3·5—4·5 V.; Temperatur 100°. In 10—12 Stdn. wurden erhalten 7 g p-Nitrobenzylalkohol neben 1—2 g unverändertem p-Nitrotoluol, 0·1—0·5 g eines schwer löslichen Körpers und etwas Harz.

2-4 (o-p-) Dinitrotoluol wird nach L. Gattermann und Abresch[1]) bei Wasserbadtemperatur elektrolytisch zu *2, 4, 5-Diaminokresol* reducirt. Die Ausbeute wird verbessert, wenn man von den nicht sehr reichlichen Mengen Krystallnadeln absaugt, das Filtrat mit frischem Dinitrotoluol versetzt und weiter elektrolysirt.

4-Brom-2-Nitrotoluol (p-o-) liefert auf ähnliche Weise nach L. Gattermann und Heider[2]) *4, 2, 5-Bromaminokresol*;

3-Brom-4-Nitrotoluol (p-m-) *4, 3, 6-Bromaminokresol*;

4-Nitroxylol, Nitro-p-xylol *2, 4, 5-Aminoxylenol*. Ist in essig-schwefelsaurer Lösung gleichzeitig Benzaldehyd zugegen, so entsteht nach L. Gattermann[3]) *Benzyliden-p-Xylylhydroxylamin.*

1-(α-)Nitronaphtalin, $C_{10}H_7 . NO_2$, giebt bei der Elektrolyse einer Lösung, die 10 Th. auf 100 Th. Aceton enthält und so lange mit Wasser versetzt ist, bis gerade eine Trübung eintritt, nach A. Voigt[4]) mit D_{qdm} = 4—6 A. und E = 100 V. in 15 Min. neben wenig *Naphtylamin* überwiegend *Nitrosostyrol.* Setzt man dem Nitronaphtalin gleiche Mengen p-Chloranilin zu und verfährt wie vor. so entsteht ohne Gasentwicklung und unter langsamer

---

1) Ber. (1893) 26, 1848; D. P. 75260 vom 7. 2. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — 2) Ber. (1894) 27, 1931. — 3) Vgl. S. 99. — 4) Zeitschr. angew. Chem. (1894) 108.

Temperaturerhöhung nach Verjagung des Acetons eine feste, braune, krystallinische, alkohollösliche Masse.

1·5-(α_1·α_4)-Dinitronaphtalin, $C_{10}H_6(NO_2)_2$, giebt allein oder im Gemenge mit **1·8·(α_1·α_3-)Dinitronaphtalin** bei der Einwirkung des elektrischen Stromes, z. B. D_{qdm} = = 15 A., auf die 130° warme schwefelsaure Lösung (1 : 20) unter Verwendung eines Diaphragmas nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) ein Product, das leicht, z. B. durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, in *Naphtazarin* umgewandelt werden kann.

---

[1]) D. P. 79406 vom 1. 2. 1894.

3. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

m-Nitrobenzolsulfonsäure, $C_6 H_4 (NO_2) . SO_3 H$, geht nach C. Häussermann[1]) bei der elektrolytischen Reduction einer mit wenig Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung (25 : 400), wobei verd. Schwefelsäure Anodenflüssigkeit ist, am besten bei 60—70° in wenigen Stunden durch $D_{qdm} = 3{\cdot}5$ A. und E = 4 V. ohne nennenswerthe Bildung von Nebenproducten in *Metanilsäure* über. L. Gattermann und Lockhart[2]) haben ähnlich wie beim Nitrobenzol[3]) *3·4 Aminophenolsulfonsäure* erhalten.

2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäure (o-p),

$C_7 H_7 NSO_5 = CH_3 . C_6 H_3 (NO_2) . SO_3 H$,

giebt *2, 4, 5-Aminokresolsulfonsäure.*

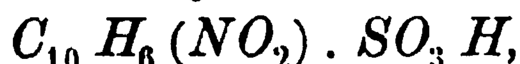
Aus den gelben alkalischen Condensationsproducten der **p-Nitrotoluolsulfonsäure** (Azoxy-, Azo- und Dinitrostilbendisulfoderivaten) erhält die Gesellschaft für chemische Industrie[4]) durch elektrolytische Reduction mit Diaphragma unter Benutzung verdünnter Lösungen von Soda, Alkali- oder Erdalkalihydraten orange *Farbstoffe.* Die Temperatur muss bei Anwendung von Quecksilberkathoden auf 40—60°, bei der von Platin-,

---

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209. — [2]) Ber. (1894) 27, 1938; D. P. 81621 vom 20. 5. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [3]) Vgl. S. 96. — [4]) E. P. 23482 1895.

Nickel-, Eisen- oder Kohlekathoden auf 98—100° gehalten werden. D_{qdm} kann von 3—30 A. schwanken, bleibt aber am besten zwischen 5 und 15 A.

α_1-**Nitronaphtalin**-α_3-**sulfonsäure,**



$C_{10} H_6 (NO_2) . SO_3 H,$

liefert bei der elektrolytischen Reduction nach A. Voigt[1]) *Naphtylamin* und besonders *Hydrazonaphtalinsulfonsäure*, nach L. Gattermann[2]) *Aminonaphtolsulfonsäure.*

Aehnlich werden reducirt:

α_1-**Nitronaphtalin**-β_3- **und** β_4-**sulfonsäure** und

α_1-**Nitronaphtalin**-β_2 β_3 **und** β_2 β_4-**disulfonsäure,** $C_{10} H_5 (NO_2) . (SO_3 H)_2$.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. (1894) 108. — [2]) Ber. (1893) 26, 1852; D. P. 81621 vom 20. 5. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

4. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Anilin, Aminophen, $C_6H_7N = C_6H_5 . NH_2$, entsteht nach E. Rotondi[1]) und K. Elbs[2]) als Hauptproduct, wenn man eine stark saure alkoholische Lösung von Nitrobenzol unter Benutzung einer Zinkkathode mit D_{qdm} = 10—15 A. reducirt. Früher will es schon E. D. Kendall[3]) aus blossem Nitrobenzol mit verdünnter Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit erhalten haben. K. Elbs[4]) und A. Voigt[5]) konnten es auch aus essigsaurer Lösung gewinnen, aber nicht bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd.

Durch Einwirkung von Inductionsfunken auf Anilin wird nach A. Destrem[6]) ein Gasgemenge aus 65% Wasserstoff, 21% *Acetylen*, 9% *Cyanwasserstoffsäure* und 5% Stickstoff erhalten.

Bei der elektrolytischen Oxydation des Anilins entstehen Farbstoffe, deren Natur je nach Art der Lösung, Grösse der Stromdichte und Natur der Elektrode verschieden ist. Lässt man nach Fr. Goppelsroeder[7]) einen schwachen oder starken Strom durch

---

[1]) Atti d. Re. Acad. de Scienza d. Torino 39, 4; Jahresber. Chem. 1884, 270. — [2]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209; vgl. a. S. 95. — [3]) D. P. 21131; A. P. 256330. — [4]) Vgl. S. 98. — [5]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1, 161; vgl. a. S. 95. — [6]) Bull. soc. chim. (1884) 42, 267. — [7]) Die Versuche wurden schon 1875 gemacht; Bull. soc. ind. Mulh. (1876) 46, 133; (1877) 47, 300; Bull. spécial. (1876) 137; Dingl. (1876) 221, 75; Compt. rend. (1876) 82, 331 u. 1392; G., Farbst., S. 31.

eine kalte oder warme, verdünnte oder concentrirte, neutrale oder durch Schwefelsäure sauer gemachte wässerige Lösung von reinem Anilinchlorhydrat oder Anilinsulfat gehen, so bildet sich (wenn die Lösung genügend concentrirt ist sofort) an der Platin-Anode ein grüner Absatz, der dann violett, blauviolett und zuletzt dunkelindigoblau, fast schwarz wird. Der letztere Absatz besteht in beinahe theoretischer Ausbeute aus *Anilinschwarz* ($C_{30} H_{27} N_5$?). Durch Behandlung mit kochendem Wasser und Alkohol kann man daraus noch kleinere Mengen *Violanilin*, $C_{18} H_{15} N_3$, und *Anileïn*, $C_{18} H_{17} N_3 O$, isoliren. Enthält das Anilin Toluidin, so können sich auch *Mauvanilin*, $C_{19} H_{17} N_3$, *Rosanilin*, $C_{20} H_{19} N_3$, und *Leucanilin*, $C_{20} H_{21} N_3$, bilden. Die Anodenflüssigkeit bleibt farblos oder färbt sich violett, gelb, orange oder roth. Auch die Kathodenflüssigkeit kann sich färben. Die Grünfärbung an der Anode kann, wie schon H. Letheby[1]) 1862 gethan hat, zum Nachweis von Spuren Anilin (0,000·718 g in 60 ccm) dienen (Dauer 2 Stdn.). Statt der Platin- können Kohleelektroden dienen. Aehnliche Versuche mit den verschiedensten Anilinsalzen hat J. J. Coquillion[2]) ausgeführt.

Zuweilen beobachtete Fr. Goppelsroeder[3]) bei der Elektrolyse einer kalten concentrirten Anilinchlorhydratlösung mit Diaphragma und Platinelektroden an der Kathode einen eisengrauen Niederschlag, der an kochenden Alkohol einen braunen Körper abgab. Wurden die einmal elektrolysirten Anoden- und Kathoden-

[1]) Wurtz's Dictionn., Artikel Anilin. — [2]) Compt. rend. (1875) 81, 408; (1876) 81, 228. — [3]) J. chem. soc. (1862) 15, 161.

flüssigkeiten filtrirt und nochmals elektrolysirt, so entstand an der Anode ein nach dem Auskochen mit Wasser dunkelgrüner Niederschlag. Auch nach erneuter Filtration und Elektrolyse war der Absatz grün. An kochendem Alkohol giebt er einen braunen, an kochendes Benzol (nach der vierten Elektrolyse) einen rothen Farbstoff ab und verwandelte sich in Schwarz. Wurden als Anoden 12 massive Kohlencylinder genommen und ging der Strom 228 Stdn. ununterbrochen durch eine kalte concentrirte wässerige und neutrale Lösung von reinem Anilinsulfat, so entstand bei der ersten Elektrolyse ein Farbengemisch, bei der zweiten unter Rothviolettfärbung der Flüssigkeit ein glänzender indigoblauer bis schwarzer Niederschlag, bei der dritten Elektrolyse ein schön grüner. Wurde eine heisse, sehr concentrirte Lösung von Anilinchlorhydrat elektrolytisch oxydirt, so bildete sich ein fast rein grüner Niederschlag (*Emeraldin?*), der durch Oxydationsmittel in Schwarz überging. A. Voigt[1]) hat aus concentrirten Anilinsulfatlösungen *Rosanilin*, *Safranin*, *Chrysanilin* und *p-Leukanilin* erhalten; aus concentrirter essigsaurer Lösung[2]) *Acetanilid*, aus verdünnter *Aminohydrochinon*; Fr. Goppelsroeder[3]) aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Sulfats bei Anwesenheit von 1 Mol. Salpeter oder Kaliumnitrit auf 1 Mol. Base neben Schwarz hauptsächlich Braun und Gelb, daneben etwas Roth und Violett; aus der mit Kaliumchlorat versetzten wässerigen Nitratlösung unter Rothbraunfärbung der Flüssigkeit ein Ge-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. (1894) 107. — [2]) Elektroch. Zeitschr. (1894) 1. 167. — [3]) G., Farbst., S. 46 u. 47; Dingl. (1877) 223, 634.

misch von rothbraunem, rosaviolettem, gelbbraunem und schwarzem Farbstoff (Anilinschwarz). E. D. Kendall[1]) will aus Anilin oder auch Toluidin bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure durch elektrolytische Oxydation, je nach den Bedingungen rosenrothe, dunkelblaue oder grüne Farbstoffe gewinnen.

Bei ununterbrochener 42 stündiger Elektrolyse einer mit überschüssigem Anilin versetzten gemeinschaftlichen Lösung von Anilin und Anilinchlorhydrat, wobei nur während der Tageszeit erwärmt wurde, bekam Fr. Goppelsroeder[2]) an der Anode viel Braun, ziemlich viel Violett, etwas Roth, wenig Gelb und etwas Anilinschwarz. Wurde mit concentrirter, mit überschüssigem Anilin versetzter Lösung von Anilinchlorhydrat in zugeschmolzener Röhre in der Wärme gearbeitet, so färbte sich die Lösung stark roth und hinterliess nach dem Verdampfen einen kirschrothen Rückstand, der seinen Farbstoff an Alkohol mit dunkelrother Farbe abgab.

Wurde durch eine warme, stark ammoniakalische Lösung von Anilinchlorhydrat der Strom 2½ Stdn. geleitet, so entstand an der Anode Gelb in Spuren, Braun in sehr reichlicher, Roth und Blauviolett in erheblicher, Olivengrün und Anilinschwarz in geringer Menge. Auch E. Rotondi[3]) hat ammoniakalische Anilinlösungen elektrolysirt. Nach 3 Tagen, während derer sich an der Kathode ständig Wasserstoff entwickelte und sich an der Anode eine theerige Substanz abschied, wurde unterbrochen. Durch Oxydation des Ammoniaks entstand salpetrige Säure,

---

[1]) A. P. 256330. — [2]) G., Farbst. S. 44; Dingl. (1877) 223, 317. — [3]) Atti d. Re. Acad. d. Scienza d. Torino 89, 4; Jahresb. Chem. (1884) 270.

die zur Bildung von *Diazo-* und *Diazoamidoverbindungen* Veranlassung gab. Durch Umlagerung der letzteren entstanden *Amidoazoverbindungen* und durch directe Oxydation des Anilins Azoverbindungen. Die Versuche Liebmann's,[1]) durch elektrolytische Oxydation von Anilin oder Anilinschwarz Chinon zu erhalten, lieferten nicht das erwartete Resultat.

o- und *p-Chloranilin* und die entsprechenden *Bromaniline*, $C_6 H_4 . Br . NH_2$, hat W. Löb[2]) bei der elektrolytischen Reduction von Nitrobenzol in Suspension von rauchender Salzsäure, beziehungsweise Bromwasserstoffsäure, oder einer Lösung in alkoholischer Salzsäure, oder in Gemischen von Salz- und Essigsäure erhalten.

m-Nitranilin, $C_6 H_6 N_2 O_2 = C_6 H_4 (NO_2) . NH_2$, giebt nach Gattermann und v. Olivekrona[3]) in schwefelsaurer Lösung *o-p-Diaminophenol* $C_6 H_3 (OH) (NH_2)_2$.

p-Nitranilin liefert nach A. Noyes und J. T. Dorrance[4]) in schwefelsaurer Lösung *p-Diaminobenzolsulfat.*

Di-Methylanilin, $C_8 H_{11} N = C_6 H_5 . N(CH_3)_2$ (das technische, monomethylanilinhaltige?), gab Fr. Goppelsroeder[5]) bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des salzsauren und schwefelsauren Salzes an der Anode entweder unter Violettfärbung der Flüssigkeit einen braunen, nach Behandeln mit kochendem Wasser grün werdenden Absatz; oder unter Blaufärbung des Elektrolyten einen gelben, dann röthlichen, später grünen

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 497. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 46; vgl. S. 97. — [3]) Ber. (1893) 26, 1849; D. P. 78829 vom 5. 5. 1893 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [4]) J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 855; Ber. (1895) 28, 2349; vgl. a. S. 101. — [5]) G., Farbst., S. 47; Dingl. (1877) 224, 92.

und blaugrünen Niederschlag; oder in Wasser lösliches Gelbbraun, während auf den Boden ein blauer Körper fiel, der Alkohol erst blau, dann grün färbte; oder unter Dunkelviolettfärbung der Flüssigkeit zuerst goldgelbe, dann grüne und violette Färbung; oder unter Blaufärbung des Elektrolyten einen gelben, dann grünlich werdenden Absatz, während sich am Gefässboden ein geringer, theilweise in Alkohol braun löslicher Niederschlag sammelte.

m-Nitrodimethylanilin,



$$C_8 H_{10} N_2 O_2 = C_6 H_4(NO_2) . N(CH_3)_2,$$

liefert nach A. Voigt[1]) bei der Elektrolyse der Lösung in concentrirter Schwefelsäure *1, 3, 4-Dimethyldiaminophenol*, $C_6 H_3 . NH_2 . N(CH_3)_2 . OH$.

Aethylanilin, $C_8 H_{11} N = C_6 H_5 . NH(C_2 H_5)$ (technisches?). Fr. Goppelsroeder[2]) bekam bei dreistündigem Durchleiten des Stromes durch eine warme Lösung von Aethylanilinsulfat einen braunen, theilweise in Alkohol löslichen Absatz, der auch eine Spur Gelb und etwas Violett enthielt, unter Braunfärbung der Flüssigkeit. Denselben Niederschlag lieferte eine kochende Lösung von salzsaurem Aethylanilin bei einstündiger Elektrolyse. An der Anode ward die Flüssigkeit goldgelb in dünner, bräunlichgelb in dicker Schicht. In der Kälte und bei Zusatz von etwas Salzsäure entstand erst Gelb-, dann Violettfärbung, während die Anode goldgelb anlief.

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 107; D. P. 78829 vom 5. 5. 1893 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — 2) G., Farbst., S. 48.

Nitrosodiäthylanilin,



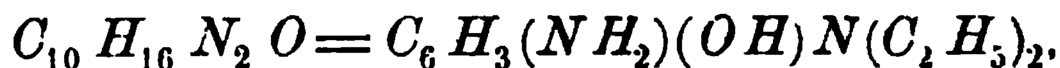
$$C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2,$$

und *p-Nitrodiäthylanilin*,



$$C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2,$$

reduciren die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]), in der 5- bis 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst, unter Kühlung mit $D_{qdm} = 5$ A. Die Anodenflüssigkeit ist concentrirte Schwefelsäure. Das entstandene *p-Amino-m-Oxydiäthylanilin, Diäthyldiaminophenol*,



$$C_{10}H_{16}N_2O = C_6H_3(NH_2)(OH)N(C_2H_5)_2,$$

ist leicht löslich und zersetzlich. Aehnlich entstehen aus den Nitroso- und Nitroderivaten anderer alkylirter Aniline oder der alkylirten o-Toluidine oder deren Sulfosäuren die entsprechenden p-Amino-m-Oxy-Alkylaniline oder -o-Toluidine oder ihre Sulfosäuren.

Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N = C_6H_5NH(C_6H_5)$, giebt nach F. Goppelsroeder[2]) bei der Elektrolyse seiner Salzlösungen an der Anode ein blaues Product.

Methyldiphenylamin, $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.N.CH_3$, liefert durch elektrolytische Oxydation seines salzsauren, in wässeriger Lösung mit Alkohol und eventuell mit Salzsäure versetzten und seines schwefelsauren Salzes bei Gegenwart von Ammoniak und eines Ueberschusses der Base einen Absatz, der mit blauer Farbe in Alkohol geht. Daneben bilden sich etwas Violett, wenig Grün und Schwarz.

---

[1]) D. P. 81625 vom 27. 2. 1894 — [2]) G., Farbst., S. 48; Dingl. (1877) 224, 92; vgl. a. Ditolylamin S. 116.

o-Toluidin (2-Aminomethylphen),


$C_7H_9N = CH_3 . C_6H_4 . NH_2 (CH_3 : NH_2 = 1 : 2)$,

entsteht nach C. Häussermann[1]) in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduction von 25 g Nitrobenzol gelöst in 300 ccm mit 100 ccm Wasser und 30 g Schwefelsäure versetztem Alkohol, (Anodenflüssigkeit Schwefelsäure) mit Platinkathode und $D_{qdm} = 6$ A., E = 4·5 V.

Bei der Elektrolyse einer angesäuerten Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem o-Toluidin erhielt F. Goppelsroeder[2]) um die Platinanode als Hauptproducte einen violetten und rothen Farbstoff (*Chrysotoluidin?*), bei der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Sulfats[3]), die auf 1 Mol. der Base 1 Mol. Salpeter oder Kaliumnitrit enthielt, wenig *Anilinschwarz*, sehr viel Braun und Goldgelb, daneben Roth, Orange und Violett. Rohes Anilinöl, in verd. Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, gab[3]) Braun, sowie Spuren von Roth, Violett und Anilinschwarz bei 3stündiger Elektrolyse in der Siedhitze; bei 4stündiger in Gegenwart von überschüssigem schwerem Anilinöl sehr viel Braun, viel Roth, etwas Gelb und Spuren von Violett. Mit Schwefelsäure und mit Salzsäure unvollständig gesättigtes Anilinöl mit Zusatz von Ammoniak lieferte an der Anode eine rothe Flüssigkeit, deren Verdampfungsrückstand an Aether einen rothgelben, dann an Alkohol als Hauptproduct einen rothen und als Nebenproduct einen violetten Farbstoff abgab. Bei der

---

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 129 u. 209. — [2]) G., Farbst., S. 45; Dingl. (1877) 223, 347. — [3]) G., Farbst., S. 46; Dingl. (1877) 223, 634.

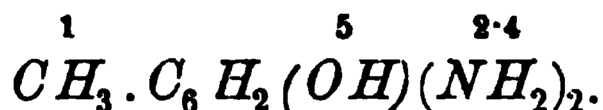
Elektrolyse einer Lösung des salpetersauren schweren Anilinöls, unter Zusatz von Kaliumchlorat, entstand an der Platinanode eine granatrothe Flüssigkeit, die nach Abgabe eines gelbbraunen Farbstoffs an Aether violettrosa blieb. Sie enthielt gelbbraunen und rothvioletten Farbstoff. Wurde unter sonst gleichen Bedingungen salzsaures schweres Anilinöl verwendet, so wurde die Lösung rosaviolett, während sich ein brauner und schwarzer Farbstoff abschied.

4-Nitrotoluidin, p-Nitro-o-Toluidin,



$$C_7H_8N_2O_2 = CH_3 . C_6H_3(NO_2) . NH_2,$$

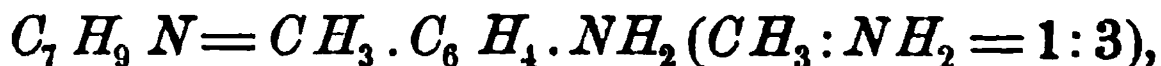
giebt nach Gattermann und v. Olivekrona[1]) bei der elektrolytischen Reduction *4·5-Diaminokresol,*



$$\overset{1}{CH_3} . C_6H_2 \overset{5}{(OH)} \overset{2\cdot4}{(NH_2)_2}.$$

Ditolylamin, $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$, hat Fr. Goppelsroeder[2]) im Gemisch mit Diphenylamin der Elektrolyse unterworfen. Dabei entstand an der Anode eine in Alkohol lösliche, rein blaue Farbsubstanz, die schöner war als bei der elektrolytischen Oxydation der Diphenylaminsalze allein.

m-Toluidin,



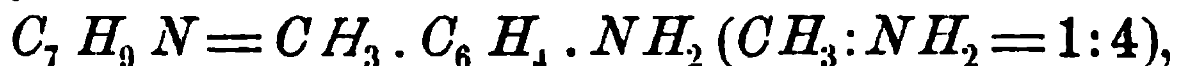
$$C_7H_9N = CH_3 . C_6H_4 . NH_2 (CH_3 : NH_2 = 1 : 3),$$

gab bei der Elektrolyse des Sulfats Fr. Goppelsroeder[3]) an der Anode einen braunen, einen rothen, einen violetten und wenig gelben Farbstoff. Wurden Mischungen, die auf 1 Mol. Base 1 Mol. Salpeter oder Kaliumnitrit enthielten, verwendet, so entstand[4]) Braun und Goldgelb neben wenig *Anilinschwarz (Emeraldin).*

---

[1]) Ber. (1893) 26, 1850. — [2]) Vgl. S. 114. — [3]) G., Farbst., S. 45; Dingl. (1877) 223, 317. — [4]) G., Farbst., S. 46; Dingl. (1877) 223, 634.

p-Toluidin,



$$C_7H_9N = CH_3 . C_6H_4 . NH_2 (CH_3 : NH_2 = 1:4),$$

entsteht nach C. Häussermann[1]) in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduction des p-Nitrotoluols in saurer Lösung.

Die salzsaure oder schwefelsaure Lösung giebt nach F. Goppelsroeder[2]) an der Anode einen harzartigen Absatz, aus dem Alkohol einen rothbraunen Farbstoff auszieht. Neben diesem findet sich wenig rother und sehr wenig gelber. Setzt man auf 1 Mol. Base 1 Mol. Salpeter oder Kaliumnitrit zu, so liefert die elektrolytische Oxydation wie beim m-Toluidin[3]) Braun und Goldgelb neben wenig *Anilinschwarz (Emeraldin).*

2-Nitro-4-Toluidin, o-Nitro-p-Toluidin,



$$C_7H_8N_2O_2 = CH_3 . C_6H_3 (NO_2) . NH_2,$$

giebt nach Gattermann und v. Olivekrona[4]) bei der elektrolytischen Reduction dasselbe *Diaminokresol* wie 4-Nitrotoluidin.

Alkyl-o-Toluidine vgl. S. 114.

Benzylamin, 1[1]-Aminomethylphen,



$$C_6H_5 . CH_2 . NH_2,$$

hat F. B. Ahrens[5]) durch elektrolytische Reduction einer alkoholischen, mit 5procentiger Schwefelsäure versetzten Lösung von Benzonitril durch $D_{qdm} = 13$ A. und $E = 6$ V. unter Verwendung eines Diaphragmas erhalten.

---

[1]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 129 u. 209. — [2]) G., Farbst., S. 45; Dingl. (1877) 223, 317. — [3]) Vgl. S. 116; s. a. A. Noyes u. J. T. Dorrance, J. Am. Chem. Soc. (1895) 17, 855; Ber. (1895) 28, 2349. — [4]) Ber. (1893) 26, 1850. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 99.

Aehnlich entsteht

ω-Phenyläthylamin, 1²-Aminoäthylphen,



$$C_8 H_{11} N = C_6 H_5 . CH_2 . CH_2 NH_2,$$

aus Benzylcyanid.

Xylidine, $C_8 H_{11} N = C_6 H_3 (CH_3)_2 . NH_2$. Ein Handelsxylidin lieferte Fr. Goppelsroeder[1]) bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung, einen braunen Farbstoff nebst Spuren von Gelb.

α-Napthylamin, $C_{10} H_9 N = C_{10} H_7 . NH_2$, entsteht nach A. Voigt[2]) aus α-Nitronaphtalin und seiner Sulfosäure, wenn die mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung in Aceton 15 Min. lang mit $D_{qdm} = 3·5$ bis 5·5 A. und E = 100 V. elektrolysirt wird.

Die neutralen oder sauren Salzlösungen liefern nach F. Goppelsroeder[3]) bei der elektrolytischen Oxydation violetten, daneben geringe Mengen oder Spuren von braunem, gelbem und rothem Farbstoff.



m-Anilinsulfonsäure, Metanilsäure, $C_6 H_7 NSO_3 =$

$$= NH_2 . C_6 H_4 . SO_3 H,$$

entsteht nach C. Häussermann[4]) glatt und leicht bei der elektrolytischen Reduction von m-Nitrobenzolsulfonsäure in wässeriger, mit wenig Schwefelsäure versetzter Lösung.

---

[1]) G., Farbst., S. 46. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 108. — [3]) G., Farbst., S. 51; Dingl. (1877) 224, 92. — [4]) Vgl. S. 106.

5. Phenole.

Phenol, $C_6 H_6 O = C_6 H_5 . OH$, bildet sich nach Nencki und Giacosa[1]) in kleiner Menge bei der Einwirkung von Ozon auf Benzol; in grösserer nach Leeds,[2]) wenn das Ozon nascirend ist.

In wässeriger, kalter oder warmer Lösung von Phenol hat Fr. Goppelsroeder[3]) an der Anode einen in Alkohol löslichen Farbstoff erhalten, dessen Hauptmenge aus Braun bestand; daneben war Orangeroth und eine Spur von Gelb vorhanden.

Eine Mischung von Phenol und Ammoniak färbt sich bei $^5/_4$stündigem Durchleiten des Stromes blau. Später wird die Flüssigkeit grün und erscheint das Phenol wie verharzt. Es enthält blauen, braunen oder rothen Farbstoff; violetten und gelben in Spuren. Bei $^7/_4$stündigem Arbeiten in der Siedhitze erschien an der Anode eine dunkelbraune, theerigölige Ausscheidung, untermischt mit dunkelbraunen Blättchen. Es war brauner und blauvioletter, sowie in Spuren gelber Farbstoff gebildet worden.

Phenolkalium zerfällt nach Bunge[4]) bei der Elektrolyse in K und $C_6 H_5 O$. Dieses Anion regenerirt mit

---

[1]) Vgl. S. 91. — [2]) Ber. (1881) 14, 976. — [3]) Dingl. (1877) 224, 92; G., Farbst., S. 49. — [4]) Ber. (1870) 3, 296.

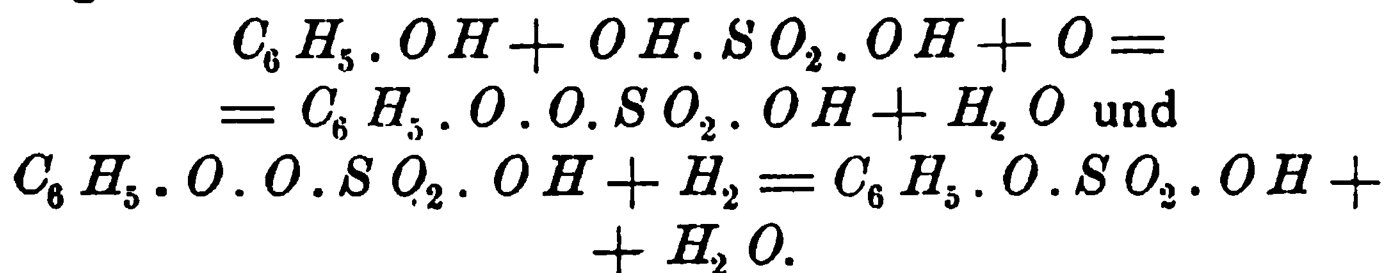
Wasser unter Sauerstoffentwicklung Phenol. Aus den Lösungen von Phenol in Alkalilaugen erhielten A. Bartoli und G. Papasogli[1]) mit Kohlenelektroden unter weitgehender Verharzung des Phenols eine bei 93⁰ schmelzende *Säure* $C_7 H_6 O_4$,[2]) die ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. In neutraler Phenolkaliumlösung wurde eine wasserunlösliche, amorphe, schwarze *Säure*, $C_{63} H_{48} O_{22}$, gebildet, die durch Salpetersäure zu Pikrinsäure oxydirt wird und bei längerer Behandlung mit 90⁰ warmem salzsäurehaltigem Wasser in die amorphen *Säuren*, $C_{44} H_{30} O_{15}$ und $C_{21} H_{20} O_8$, zerfällt. Aus neutraler Phenolnatriumlösung erhält man eine *Säure* $C_{29} H_{20} O_8$, die beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 60⁰ in die *Säuren*, $C_{17} H_{10} O_5$, und $C_{12} H_{20} O_3$ gespalten wird. Letztere schmilzt bei 75⁰ und ist isomer mit dem Étard'schen Hydrochinonäther. In siedender Lösung von Phenol in Kalilauge erhielt Fr. Goppelsroeder[3]) bei 2stündiger Elektrolyse an der Anode einen braunen Absatz und eine gelbbraune Färbung der Flüssigkeit (Gelbbraun, Goldgelb und Spur von Roth), an der Kathode Grünfärbung. Wird eine 200⁰ warme Lösung von Phenol in Kalilauge mit Wechselströmen elektrolysirt, so entsteht nach E. Drechsel[4]) *Salicylsäure* und *Carbonyldiphenylenoxyd.*

Sättigt man eine mit dem gleichen Volumen Magnesiumsulfatlösung versetzte gesättigte Lösung von Magnesiumbicarbonat mit käuflicher Carbolsäure und elektrolysirt unter Abkühlung mit grossen Platinelektroden

---

[1]) Gazz. chim. ital. (1884) 14, 108. — [2]) Entsteht auch aus Sodalösung. — [3]) Dingl. (1877) 224, 92; G., Farbst., S. 60. — [4]) J. prakt. Chem. (1884) [2] 29, 229.

30 Stdn. lang mit Wechselströmen von 60 Wechseln in der Sekunde, so entstehen nach E. Drechsel[1]) *γ-Diphenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phenylschwefelsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Malonsäure (?), n-Valeriansäure, n-Buttersäure* und[2]) etwas *Cyclohexanon*, $C_6H_{10}O$. Phenylschwefelsäure soll durch folgende Reactionen entstehen:



$$C_6H_5.OH + OH.SO_2.OH + O =$$
$$= C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2 = C_6H_5.O.SO_2.OH +$$
$$+ H_2O.$$

Die Platinelektroden werden stark angegriffen[3]) und bedecken sich mit einer dicken Schicht, die organische Magnesium- und Platinverbindungen enthält.

Durch zweistündige Einwirkung des Stromes auf eine kochende Mischung von Phenol- und Kaliumsulfatlösung hat Fr. Goppelsroeder[4]) an der Anode schöne goldgelbe Färbung und geringe Abscheidung erhalten. Die Farbproducte waren: Goldgelb bis Braungelb, sehr wenig Violett und viel Braun. Wurde statt Kaliumsulfat Salpeter verwendet, so war neben goldgelber Färbung am Anodenblech eine zähe, bräunlich orangegelbe Masse zu bemerken. Es hatten sich Orangegelb, röthliches Braun und Gelb gebildet. An der Kathode war die Flüssigkeit grün. Auch bei Zusatz von Salmiak zur Phenollösung wurde goldgelbe Färbung und daneben unter der Anode eine dunkelbraune ölige Masse erhalten. Es hatten sich sehr wenig Blauviolett, eine Spur von

[1]) J. prakt. Chem. (1884) [2] 29, 229. — [2]) J. prakt. Chem. (1888) [2] 38, 67. — [3]) Vgl. B. Gerdes, Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen. Inaug.-Diss., Leipzig 1882. — [4]) Dingl. (1877) 221, 92; G., Farbst., S. 50.

Gelb und daneben sehr viel goldgelber und brauner Farbstoff gebildet.

Dijodphenoljodid, $C_6 H_3 J_3 O$, erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) durch Elektrolyse einer mit Kaliumjodidlösung versetzten Lösung von Phenolnatrium.

o-Nitrophenol, $C_6 H_5 NO_3 = C_6 H_4 (NO_2) . OH$, giebt nach W. Löb[2]) bei der Reduction in wässerig-alkalischer Lösung (5 g Substanz, 100 g Wasser, 5 g Natronhydrat) mit einem 10 × 3 cm grossen Platincylinder als Kathode und verd. Natronlauge als Anodenflüssigkeit durch J = 0·8 A. und E = 6·5 V. in 4½ Stdn. 60% *o-Aminophenol*. Dasselbe erhält K. Elbs[3]) aus alkoholisch-alkalischer Lösung mit Blei- oder Quecksilber-Kathode und D_{qdm} = 1—2 A. neben tief rothen und braunen Substanzen. Aehnlich liefert

p-Nitrophenol glatt *p-Aminophenol*. Lösten A. Noyes und J. T. Dorrance[4]) 20—30 g p-Nitrophenol in 50—90 g conc. Schwefelsäure und elektrolysirten 40 bis 50 Stdn. mit J = 1—2 A. und grosser Platinkathode, während ein Rauchendwerden der conc. Schwefelsäure an der kleinen Anode durch Nachfüllen verdünnter Schwefelsäure verhindert wurde, so erhielten sie *p-Aminophenolsulfonsäure*.

o-Nitroanisol, $C_7 H_7 NO_4 = C_6 H_3 (OCH_3)(NO_2) . OH$. konnte C. Häussermann[5]) in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Eisenkathode durch D_{qdm} = 7—9 A. in *Hydrazo-* und *Azoxyverbindungen* überführen.

---

[1]) Vgl. S. 127. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 533. — [3]) J. prakt. Chem. (1891) 43, 39; Chem.-Ztg. (1893) 17, 210. — [4]) J. Am. Chem. Soc. (1895) 18, 855. — [5]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 209.

2, 4 (o-p)-Dinitrophenol,



$$C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2 . OH,$$

giebt nach K. Elbs[1]) bei der elektrolytischen Reduction in alkoholisch-alkalischer Lösung ein Gemenge von *Aminonitrophenol* und *Diaminophenol* nebst einem Zwischenproducte, das mit carminrother Farbe in Lösung geht.

2, 4, 6-Trinitrophenol (*Pikrinsäure*),



$$C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3 . OH,$$

wird in schwefelsaurer Lösung nach K. Elbs[1]) unregelmässig reducirt. Es entstehen *Pikraminsäure* und *Diaminonitrophenol*, aber kein *Triaminophenol*.

2-(o)-Aminophenol, $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2) . OH$, wird nach K. Elbs[2]) aus o-Nitrophenol in alkoholisch-alkalischer, nach W. Löb[2]) in wässeriger Lösung erhalten. Aehnlich entsteht

p-Aminophenol, das nach K. Elbs[3]) auch aus essigsaurer Lösung, nach L. Gattermann und K. Koppert[4]) aus schwefelsaurer Lösung von Nitrobenzol gewonnen werden kann.

2, 4 (o-p)-Aminonitrophenol hat K. Elbs[1]) aus alkoholisch-alkalischer Lösung von Dinitrophenol erhalten.

2, 4 (o-p)-Diaminophenol entsteht in schwefelsaurer Lösung durch elektrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol nach L. Gattermann und Abresch[5]), von m-Nitranilin nach L. Gattermann und Olivekrona,[6]) sowie nach K. Elbs[1]) aus 2, 4-Dinitrophenol.

4, 6-Diamino-2-nitrophenol,



$$C_6H_7N_3O_3 = C_6H_2(NH_2)_2(NO_2) . OH,$$

hat K. Elbs[1]) bei der Elektrolyse von schwefelsaurer

---

[1]) J. prakt. Chem. (1891) 43, 39. — [2]) Vgl. S. 122. — [3]) Vgl. S. 98. — [4]) Vgl. S. 96. — [5]) Vgl. S. 101. — [6]) Vgl. S. 112.

Pikrinsäurelösung erhalten. Bei derselben Reaction entstand

4, 6-Dinitro-2-Aminophenol (Pikraminsäure),


$$C_6H_5N_3O_5 = C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2 . OH.$$

4-Brom-2-Aminophenol,


$$C_6H_6NBrO = OH . C_6H_3 . Br . NH_2,$$

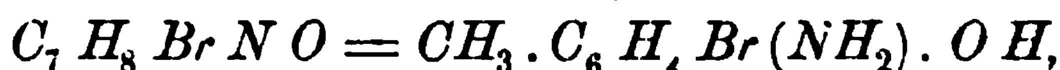
haben L. Gattermann[1]) und seine Schüler durch elektrolytische Reduction von 4-Brom-2-Nitrobenzol dargestellt.

Kresol, $C_7H_8O = C_6H_4(CH_3) . OH$. Die Jodide der verschiedensten *Alkylkresole* erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) durch Elektrolyse der mit Kaliumjodidlösung vermischten Alkylkresolnatriumlösungen.

Aehnlich wie 4-Brom-2-Aminophenol haben L. Gattermann[1]) und seine Schüler

5-Aminokresol, $C_7H_9NO = NH_2 . C_6H_3(CH_3) . OH$. aus m-Nitrotoluol,[1])

4-Brom-5-Aminokresol (2),

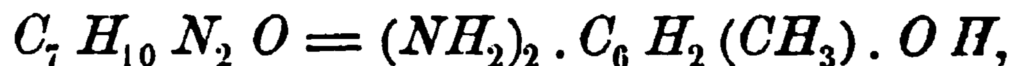

$$C_7H_8BrNO = CH_3 . C_6H_2Br(NH_2) . OH,$$

aus 4-Brom-2-Nitrotoluol,[3])

6-Aminokresol aus o-Nitrotoluol,[1])

4-Brom-6-Aminokresol (3) aus 4-Brom-2-Nitrotoluol,[3])

4, 6-Diaminokresol,

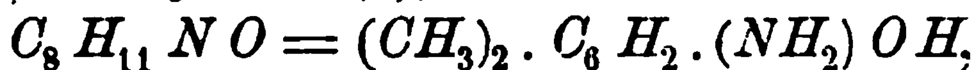

$$C_7H_{10}N_2O = (NH_2)_2 . C_6H_2(CH_3) . OH,$$

aus 2, 4-Dinitrotoluol,[3]) aus 4-Amino-2-Nitrotoluol, aus 2-Amino-4-Nitrotoluol [2-Nitrotoluidin[4]) und 4-Nitrotoluidin[5])] und

---

[1]) Vgl. S. 101. — [2]) Vgl. S. 127. — [3]) Vgl. S. 104. — [4]) Vgl. S. 117. — [5]) Vgl. S. 116.

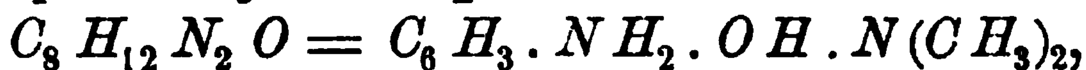
5-Aminoxylenol (2),



$$C_8H_{11}NO = (CH_3)_2 . C_6H_2 . (NH_2) OH,$$

aus 2-Nitroxylol (1, 4[1]) dargestellt.

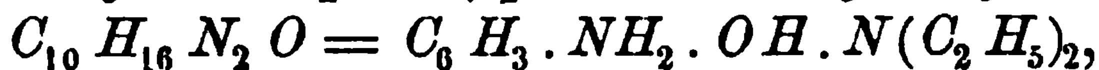
m-p-Dimethyldiaminophenol,



$$C_8H_{12}N_2O = C_6H_3 . NH_2 . OH . N(CH_3)_2,$$

hat A. Voigt[2]) aus der Lösung von m-Nitrodimethylanilin in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Aehnlich entsteht

Diäthyldiaminophenol, *p-Amino-m-Oxydiäthylanilin*,



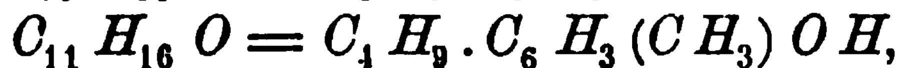
$$C_{10}H_{16}N_2O = C_6H_3 . NH_2 . OH . N(C_2H_5)_2,$$

nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[3]) aus Nitro- oder Nitrosodiäthylanilin. So lassen sich ganz allgemein *m-Oxy-Alkylaniline* oder *-o-Toluidine* und deren Sulfosäuren darstellen. Sie können aus der sauren Lösung nur schwierig isolirt werden, sind aber in verdünnter Lösung direct zur Gewinnung von Farbstoffen verwendbar. Setzt man z. B. überschüssiges Ammoniak zu, so färbt sich die Lösung an der Luft tiefblau, und es scheiden sich Krystalle von *as.-Dimethyl-* beziehungsweise *-Diäthyldiaminochinoxazon* und die entsprechenden anderen Oxazonfarbstoffe aus.

Isobutylphenol- und **-kresoljodide**,



$$C_{10}H_{14}O = C_4H_9 . C_6H_4 . OH \text{ und}$$



$$C_{11}H_{16}O = C_4H_9 . C_6H_3 (CH_3) OH,$$

erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[4]) durch Elektrolyse von Lösungen des Isobutylphenol- und -kresolnatriums, die mit Kaliumjodidlösung versetzt sind. Auf ähnlichem Wege wird dargestellt das

Cymophenol-, Carvacroljodid,



$$C_{10}H_{13}JO = CH_3 . C_6H_2J(C_3H_7) . OH.$$

[1]) Vgl. S. 104. — [2]) Vgl. S. 113. — [3]) Vgl. S. 114. — [4]) Vgl. S. 127.

Naphtol, $C_{10} H_8 O = C_{10} H_7 . OH$. Aus der mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung (des α- oder β-Naphtols?) hat Fr. Goppelsroeder[1]) durch Elektrolyse an der Anode als Hauptproduct einen goldgelben, grün fluorescirenden und einen braunen, sowie sehr wenig rothen Farbstoff erhalten, während bei Zusatz von Salpeter ein braunes Product gebildet wurde. Wieder andere Resultate erhält man bei Zugabe von viel Salzsäure, Chlorüren, Chloraten etc.

Ein *Jodderivat* des β-Naphtols erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) durch Elektrolyse von Phenolnatriumlösung, die mit Kaliumjodidlösung versetzt ist.

o-Dioxybenzol, Brenzcatechin (1, 2-Phendiol), $C_6 H_6 O_2 = C_6 H_4 (OH)_2$, entsteht nach E. Drechsel[3]) bei der Elektrolyse von Phenol mit Wechselströmen.

Dijodresorcinjodid, $C_6 H_3 J_3 O$, erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[4]) durch Elektrolyse einer mit Kaliumjodidlösung versetzten Lösung von Resorcinnatrium.

p-Dioxybenzol, Hydrochinon (1, 4-Phendiol), $C_6 H_6 O_2 = C_6 H_4 (OH)_2$, haben Gattermann und Friedrichs[5]) aus alkoholischer, mit verd. Schwefelsäure versetzter Lösung von Benzol durch Gleichstrom, E. Drechsel[3]) aus Phenol durch Wechselstrom erhalten können. Durch elektrolytische Oxydation hat es L. Liebmann[6]) quantitativ in Chinhydron übergeführt.

Aminohydrochinon, $NH_2 . C_6 H_3 (OH)_2$, hat F. Voigt[7]) aus verdünnter essigsaurer Lösung von Anilin erhalten.

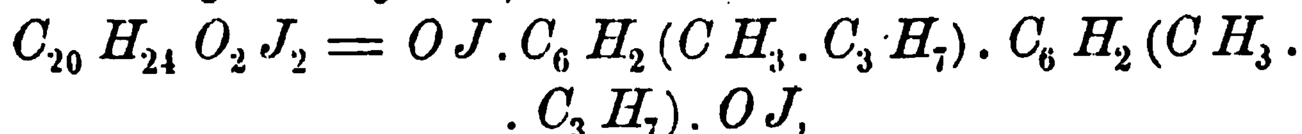
---

[1]) Dingl. (1877) 224, 92; G., Farbst., S. 50. — [2]) Vgl. S. 127. — [3]) Vgl. S. 121. — [4]) D. P. 64405 vom 9. 9. 1891; vgl. a. Lum. él. (1894) 52, 226. — [5]) Vgl. S. 91. — [6]) Siehe später bei Chinhydron. — [7]) Vgl. S. 110.

1[1]-Propenylphendiol (3, 4)-3-Methyläther, Isoeugenol, $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_6H_3.CH:CH.CH_3.OCH_3$, führen M. Otto und A. Verley, sowie Dr. F. von Heyden Nachf.[1]) durch elektrolytische Oxydation oder durch Ozon in *Vanillin* über.

γ-(p)-Biphenol, $C_{12}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$, bildet sich nach E. Drechsel[2]) bei der Elektrolyse von Phenol mit Wechselströmen.

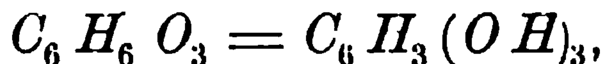
Bithymoldijodid, Aristol,



$$C_{20}H_{24}O_2J_2 = OJ.C_6H_2(CH_3.C_3H_7).C_6H_2(CH_3.C_3H_7).OJ,$$

erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[3]) durch elektrolytische Oxydation einer Lösung von 3 kg Thymol, 0·8 kg Natriumhydroxyd und 7 kg Kaliumjodid in 200 l Wasser. Aehnlich gewinnt man in der Medicin verwendbare jodirte Phenole aus den mit Kaliumjodidlösung versetzten Lösungen von β-Naphtolnatrium, Phenolnatrium, Resorcinnatrium, salicylsaurem und kresotinsaurem Natrium, Carvacrolnatrium, p-Isobutylphenolnatrium, p-Isobutyl- m- und -o-Kresolnatrium, Methyl-, Aethyl-, n-Propyl- und Isoamyl-o-Kresolnatrium, n-Propyl- und Isoamyl-m-kresolnatrium.

Pyrogallol, 1, 2, 3-Phentriol,



$$C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3,$$

ist nach Bourgoin[4]) durch den Strom so leicht oxydirbar, dass zuerst an der Anode kein Gas auftritt. Später entwickeln sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff.

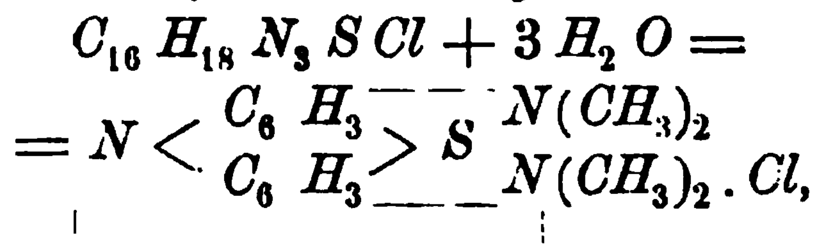
---

[1]) Siehe später beim Vanillin. — [2]) Vgl. S. 121. — [3]) D. P. 64405 vom 9. 9. 891; vgl. a. Lum. él. (1894) 52, 226. — [4]) Ann. chim. phys. (1871) 22, 361.

6. Schwefelderivate der Phenole.

Thiophenol, Phenthiol, $C_6 H_6 S = C_6 H_5 . S H$, liefert nach Bunge[1]) bei der Elektrolyse an der Anode *Phenylbisulfid*, $(C_6 H_5)_2 S_2$.

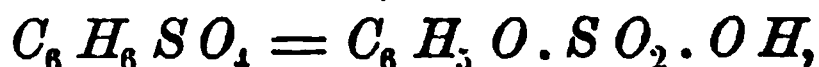
Methylenblau, Tetramethylthioninchlorid,



$$C_{16} H_{18} N_3 S Cl + 3 H_2 O = = N < \begin{matrix} C_6 H_3 \\ C_6 H_3 \end{matrix} > S \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 . Cl, \end{matrix}$$

gewinnt Klein[2]) elektrolytisch. Er löst 10 g *Dimethyl-p-phenyldiamin-Mercaptansulfonsäure* in 50 g Natronlauge von 17° Bé., 260 g Wasser, fügt 200 g Schwefelsäure von 40° Bé. und 5 g Dimethylanilin zu und elektrolysirt bei 40—50° mit $D_{qcm} = 0{\cdot}05$ A.

Phenylschwefelsäure,



$$C_6 H_6 S O_4 = C_6 H_5 O . S O_2 . O H,$$

entsteht nach E. Drechsel[3]) bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in Magnesiumsulfat und -bicarbonat durch Wechselströme.

4-Aminophenol-2-Sulfonsäure,



$$C_6 H_7 N S O_4 = O H . C_6 H_3 (N H_2) . S O_3 H + H_2 O,$$

wird von L. Gattermann und Lockhart, den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., sowie A. A. Noyes und A. A. Clement[4]) durch elektrolytische

[1]) Ber. (1870) 3, 911. — [2]) Lum. él. (1892) 44, 329. — [3]) Vgl. S. 121. — [4]) Vgl. S. 96.

Reduction von Nitrobenzol in Vitriolöl erhalten. K. Elbs[1]) verwendet eine eisessigsaure, mit Schwefelsäure versetzte Lösung. A. A. Noyes und J. T. Dorrance[2]) elektrolysiren p-Chlornitrobenzol oder p-Nitrophenol oder p-Nitrobenzoësäure[3]) in conc. Schwefelsäure.

6-Aminokresol (3)- und 5-Aminokresol (3)-sulfonsäure, $C_7H_9NSO_4 = OH.C_6H_2(CH_3).NH_2.SO_3H$, haben Gattermann und seine Schüler[1]) aus der Lösung von m- und o-Nitrotoluol in conc. Schwefelsäure erhalten.

Aminonaphtholsulfonsäuren,

$C_{10}H_9NSO_4 = OH.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$, und

Aminonaphtoldisulfonsäuren,

$C_{10}H_9NS_2O_7 = OH.C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_2$,

gewinnen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[4]) aus verschiedenen Nitronaphtalin-Sulfonsäuren und -Disulfonsäuren.

---

[1]) Vgl. S. 99. — [2]) Vgl. S. 101 und 122. — [3]) Am. Chem. J. (1894) 16, 511. — [4]) Vgl. S. 107.

7. Alkohole.

m-Nitrobenzylalkohol,

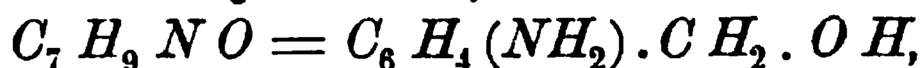


$$C_7 H_7 N O_3 = C_6 H_4 (N O_2) . C H_2 . O H,$$

liefert bei der Elektrolyse der alkalischen Lösung nach Hof und Kauffmann[1]) an der Kathode neben wenig *Azobenzylalkohol* viel *m-Azobenzoësäure*, letztere durch Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol.

p-Nitrobenzylalkohol hat K. Elbs[2]) durch elektrolytische Oxydation von p-Nitrotoluol in essigsaurer Lösung erhalten.

p-Aminobenzylalkohol,



$$C_7 H_9 N O = C_6 H_4 (NH_2) . C H_2 . O H,$$

entsteht nach L. Gattermann und K. Koppert[2]) bei Reduction von p-Nitrotoluol in conc. Schwefelsäure als Zwischenproduct.

p-Nitrobittermandelölgrün,

$$C_{23} H_{25} N_3 O_3 = [N (CH_3)_2 . C_6 H_4]_2 . C (C_6 H_4 . N O_2) . O H,$$

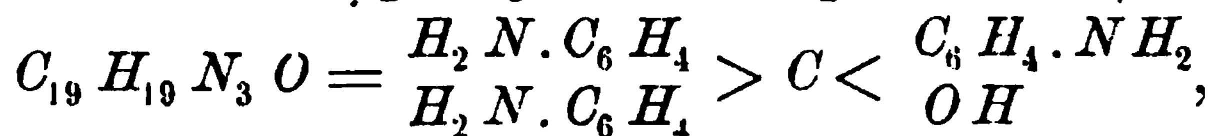
gewinnt die Gesellschaft für chemische Industrie[3]) durch elektrolytische Reduction der Lösung von *p-Nitrotetramethyl-* oder *-äthyl-Diaminotriphenylmethan* in 5 Th. conc. Schwefelsäure oder 50%iger Essigsäure. Ein *dunkelvioletter Farbstoff* wird auf demselben Wege aus

---

1) Chem.-Ztg. (1896) 20, 242. — 2) Vgl. S. 103. — 3) D. P. 84607.

p-Nitrodibenzyldiaminoditolylphenylmethandisulfonsäure erhalten.

4-Triaminotriphenylcarbinol, p-Rosanilin,



$$C_{19}H_{19}N_3O = \frac{H_2N.C_6H_4}{H_2N.C_6H_4} > C < \frac{C_6H_4.NH_2}{OH},$$

stellt die Gesellschaft für chemische Industrie durch elektrolytische Reduction von *p-Nitrodiaminotriphenylmethan* in 5 Th. conc. Schwefelsäure mit $D_{qdm} = 3$ A. und $E = 6$ V. dar. Die Reaction ist zu Ende, wenn sich das mit Natriumacetat ausgefällte Product in Wasser klar löst. So erhält sie ganz allgemein *Triphenylmethanfarbstoffe*, indem sie elektrolytisch Nitroleukokörper vom Typus $NO_2(4) - C_6H_4 - (1)CH_2R$ zu Carbinolen vom Typus $NH_2(4) - C_6H_4 - (1)COHR$ reducirt. R bedeutet aromatische Radicale mit primären, secundären oder tertiären Amino- oder mit Hydroxylgruppen. Verwendet werden ausser dem oben genannten Ausgangsproduct *p-Nitrodiamino-o-Ditotylmethan*, *p-Nitrotetramethyl*-oder-*äthyl-Diaminotriphenylmethan*, *p-Nitrodimethyl*-oder-*äthyl-Diamino-o-Ditolylphenylmethan*, *p-Nitrodimethyl*-oder-*äthyl-Dibenzyldiaminotriphenylmethandisulfonsäure*, *p-Nitrodibenzyldiamino-o-Ditolylphenylmethandisulfonsäure.* Das p-Rosanilin und das Rosanilin lassen sich nach Fr. Goppelsroeder[1]) durch Einwirkung des Stromes in ihre Leukobasen umwandeln.

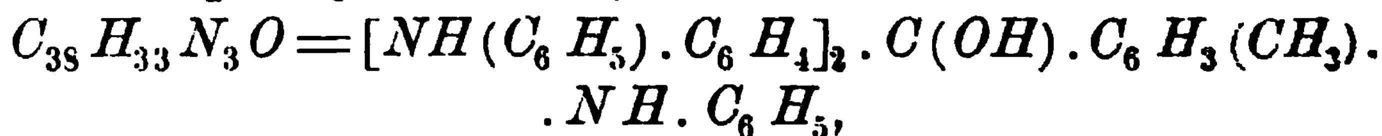
Triaminodiphenyltolylcarbinol, Rosanilin,
$C_{20}H_{21}N_3O = [C_6H_4(NH_2)]_2 . C[C_6H_3(NH)_2 . CH_3] . OH$, hat Fr. Goppelsroeder[2]) aus toluidinhaltigem Anilin, A. Voigt[3]) aus conc. Anilinsulfatlösung elektrolytisch

---

1) G., Farbst., S. 128. — 2) Vgl. S. 109. — 3) Vgl. S. 110.

gewinnen können. Das salzsaure Salz, ***Fuchsin***, hat Fr. Goppelsroeder[1]) durch elektrolytische Substitution in das salzsaure Salz des *Trimethylrosanilins*, *Hofmann's Violett*, $C_{23} H_{27} N_3 Cl_2$, übergeführt. Als er eine wässerige, mit Methylalkohol, verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumjodidlösung versetzte Lösung von Fuchsin während 144 aufeinanderfolgender Stunden, und zwar während der Nacht in der Kälte, während der meisten Tagesstunden in der Kochhitze mit einem galvanischen Strome behandelt hatte, wurde die rothe Flüssigkeit an der negativen Elektrode immer blasser und gelblicher, während sich an der positiven Elektrode die rothe Färbung der Flüssigkeit in bräunliches Violett unter Bildung eines violetten Absatzes veränderte. Die durch Schütteln mit Aether vom aufgelösten Jod befreite Flüssigkeit war nun rein violett und schied nach Verdunsten des Aethers und nach weiterer Concentration den rothvioletten Farbstoff unter Gelbwerden ab. Bei einem ohne Anwendung des Stromes während ebenso langer Zeit, bei gleichen Mischungsverhältnissen der verschiedenen Stoffe und bei derselben Temperatur angestellten Gegenversuche hatte sich nur ein höchst geringer Theil des Rosanilins in Violett verwandelt.

Triphenylrosanilin, Anilinblau,



$$C_{38} H_{33} N_3 O = [NH(C_6 H_5) . C_6 H_4]_2 . C(OH) . C_6 H_3 (CH_3) . NH . C_6 H_5,$$

hat Fr. Goppelsroeder[2]) durch elektrolytischen Wasserstoff in *Triphenylleukanilin*, $C_{38} H_{33} N_3$, übergeführt.

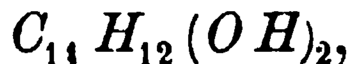
[1]) G., Farbst., S. 51. — [2]) G., Farbst., S. 128.

Hydrobenzoin,



$C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5CH(OH).CH(OH).C_6H_5$,

entstand, wahrscheinlich neben **Isohydrobenzoin,**



$C_{14}H_{12}(OH)_2$,

wenn Kauffmann[1]) eine Lösung von 20 ccm Benzaldehyd in 500 ccm 12—15°/₀iger Kaliumbisulfitlösung (Anodenflüssigkeit: verd. Schwefelsäure oder Bisulfitlösung) zwischen Platinelektroden mit D_{qm} = 60 A. und E = 6—7 V. 24 Stdn. lang elektrolytisch reducirte.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2.

8. Phenolalkohole.

o-Oxybenzylalkohol, Phenolmethylol (2), Saligenin, $C_7H_8O_2 = OH . C_6H_4 . CH_2 . OH$, entsteht nach Tichanowitsch[1]) bei der Elektrolyse von *Salicin*.

[1]) Bull. St. Pétersb. 4, 80; Chem. Centralbl. (1861) 613.

9. Säuren.

Benzoësäure, $C_7 H_6 O_2 = C_6 H_5 . C O_2 H$, leitet im geschmolzenen Zustande den Strom von 8-Bunsen-Elementen nicht. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung giebt nach A. Brester[1]) und Bourgoin[2]) Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode. Der negative Platindraht bedeckt sich zuweilen mit einem schwarzen, am Licht verschwindenden Ueberzug. Nach längerer Zeit setzen sich an der Platin-Anode Krystalle der Säure an. Bei der Elektrolyse einer mit 40 g Natriumhydroxyd versetzten Lösung von 100 g Benzoësäure in 350 ccm Wasser unter Kühlung mit Bleielektroden bei $D_{K, qm} = 2090$ A., $D_{A, qm} = 1511$ A. und einer Elektrodenspannung von 6—7 V. erhielt W. Löb[3]) Krystalle eines Zersetzungsproductes von der Formel $C_5 H_5 Na O_6$, dessen Constitution wegen der geringen Ausbeute nicht zu ermitteln war. Bei der Construction des Zersetzungsapparates wurde das Princip des Mittelleiters angewandt. Ozon oxydirt die Benzoësäure nach Gorup-Besanez[4]) in alkalischer Lösung zu Kohlensäure.

---

[1]) Bull. soc. chim. (1866) 8, 23. — [2]) Bull. soc. chim. (1867) 9, 431; (1868) 10, 209; 11, 34; 12, 438. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 663 u. 3, 3. — [4]) T. 758.

Das *Kaliumsalz* giebt nach Matteucci[1]) an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff und Benzoësäure. Aehnliche Resultate hat Bourgoin[2]) bei der Elektrolyse einer neutralen gesättigten Lösung mit 4 Bunsen-Elementen erhalten. Durch secundäre Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs entwickeln sich an der Anode auch Kohlensäure, Kohlenoxyd und *Acetylen*,[3]) und es entsteht ein Geruch nach Bittermandelöl. Die Zerlegung ist energischer in alkalischer Lösung. Es findet Endosmose vom positiven zum negativen Pole statt, bei der Elektrolyse des *Calciumsalzes* umgekehrt.

Benzonitril, Phenylcyanid, $C_7 H_5 N = C_6 H_5 . CN$, hat F. B. Ahrens[4]) durch elektrolytische Reduction in alkoholischer-saurer Lösung in *Benzylamin* übergeführt.

o-Nitrobenzoësäure, $C_7 H_5 NO_4 = C_6 H_4 (NO_2) . CO_2 H$, geht, in der 100fachen Menge Wasser gelöst und mit wenig Schwefelsäure versetzt, bei 90° nach G. Hostmann[5]) durch den elektrolytischen Wasserstoff mit J = 6 A. und E = 12—20 V. in *Anthranilsäure, Azo-* und *Hydrazo-o-Benzoësäure* über. Die Lösung in conc. Schwefelsäure liefert nach L. Gattermann und Heider[6]) *Oxyanthranilsäure*. W. Löb[7]) löst 5 g Säure in 100 ccm Wasser, das 5 g Natriumhydroxyd enthält, stellt in die Flüssigkeit einen Platincylinder von 10 cm Höhe und 3 cm Durchmesser und trennt sie durch einen porösen Thoncylinder von der aus verdünnter Natronlauge bestehenden Anodenflüssigkeit. Es wird bei Zimmertem-

---

[1]) Bull. soc. chim. (1868) 10, 209. — [2]) Bull. soc. chim. (1867) 9, 431; (1868) 10, 209; 11, 34; 12, 438. — [3]) Vgl. Berthelot, T. 760. — [4]) Vgl. S. 117. — [5]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 1099. — [6]) Ber. (1894) 27, 1932. — [7]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 529.

peratur mit 1—1·3 A. (Spannung der Stromquelle 6—6·5 V.) so lange (8—10 Stdn.) elektrolysirt, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Man erhält so etwa 2·5 g *Azoxybenzoësäure*, 0·25—0·5 g *o-Hydrazobenzoësäure*, bezw. *o-Diamidodiphensäure* und ausserdem einen amorphen blauen Körper.

Der *Methyl-* und *Aethylester* geben bei der elektrolytischen Reduction in conc. Schwefelsäure nach L. Gattermann und Heider[1]) die entsprechenden *Ester* der *Oxyanthranilsäure*.

m-Nitrobenzoësäure lieferte G. Hostmann[2]) in 2%iger heisser, wässeriger, saurer Lösung als Hauptproduct *Azo-m-Benzoësäure*, ebenso W. Löb[3]) in alkalischer Lösung. In der Lösung in conc. Schwefelsäure entsteht nach L. Gattermann und Seidel[4]) *5-Aminosalicylsäure*. Aehnlich verhält sich der *Methylester*.[5])

p-Nitrobenzoësäure konnte G. Hostmann[6]) in 2%iger, mit verd. Schwefelsäure versetzter Lösung in 50%igem Alkohol durch J = 6 A. und E = 12—20 V. der Hauptsache nach in *Azo-p-Benzoësäure* überführen. Dieselbe Reduction gelang W. Löb[6]) in alkalischer Lösung. Bei der Elektrolyse in sehr conc. Schwefelsäure erhielten A. A. Noyes und A. A. Clement[7]) *p-Aminophenolsulfonsäure*.

2-Aminobenzoësäure, o-Amidobenzoësäure, Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2 = NH_2 . C_6H_4 . CO_2H$, hat G. Hostmann[6])

---

[1]) Ber. (1894) 27, 1932. — [2]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 1099. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 529. — [4]) Ber. (1893) 26, 1850; D. P. 77806 vom 6. 4. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [5]) Ber. (1894) 27, 1934; D. P. 79865 vom 7. 1. 1894 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [6]) Vgl. S. 136. — [7]) Am. Chem. J. (1894) 16, 511; vgl. a. S. 129.

durch elektrolytische Reduction von o-Nitrobenzoësäure in saurer Lösung dargestellt.

α-Thiobenzoësäure, Thiolbenzoësäure,

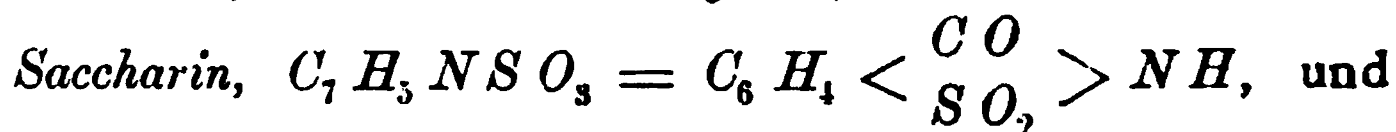


$$C_7H_6OS = C_6H_5.CO.SH,$$

giebt nach N. Bunge[1]) bei der Elektrolyse *Benzoyldisulfid*, $C_{14}H_{10}S_2O_2 = (C_7H_5O)_2S_2$.

Sulfobenzoësäure, $C_7H_6SO_5 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H$, wird nach N. Bunge[1]) durch den Strom nicht zersetzt.

o-Sulfamidbenzoësäureanhydrid, o-Benzoësäuresulfinid,



Saccharin, $C_7H_5NSO_3 = C_6H_4 < {CO \atop SO_2} > NH$, und andere *Benzoësulfonimide* erhält Dr. F. von Heyden Nachf.[2]) durch elektrolytische Oxydation von *o-Toluolsulfonamiden*, besonders o-Toluolsulfonamid und dessen p-Nitrosubstitutionsproduct in Alkali- oder Erdalkalilösung. Während des Processes muss ab und zu Alkali oder Erdalkali zugefügt werden, um das Ausfallen von freiem Amid zu verhindern. Beimengungen von p-Amid zum Ausgangsmaterial ergeben mit *p-Sulfamidbenzoësäure* verunreinigte Producte. Die Widerstands- und sonstigen Stromverhältnisse sind so zu wählen, dass an der Anode möglichst wenig Sauerstoff entwickelt wird. Enthielt z. B. der Anodenraum 10%ige o-Toluolsulfonamidnatronlösung mit 2 g Natriumhydroxyd Ueberschuss für 100 ccm Lösung, der Kathodenraum 15%ige Potaschelösung, so war $D_{A,\,qm} = 9216$ oder 5490 A., $D_{K,\,qm} =$ $= 8620$ oder 8615 A., E = 4 V.

Phenylessigsäure, Phenäthylsäure, α-Toluylsäure, $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CH_2.CO_2H$, liefert, als Ka-

---

[1]) Ber. (1870) 3, 296. — [2]) D. P. 85491 vom 21. 4. 1895.

liumsalz elektrolysirt, nach Slawik[1]) im wesentlichen die Ausgangssäure zurück. Daneben bildet sich *Bibenzyl.*

Benzylcyanid, $C_8 H_7 N = C_6 H_5 . C H_2 . C N$, liefert nach F. B. Ahrens[2]) bei der elektrolytischen Reduction in saurer Lösung *Phenyläthylamin.*

2-Nitro-4-Toluylsäure (m-p) geht nach L. Gattermann und Seidel[3]) bei der elektrolytischen Reduction in Vitriolöl in *6-Amino 3-Oxy-4-Toluylsäure*, *Aminokresotinsäure* über. Aehnliche Reaction giebt der *Methylester.*[4])

Phenäthylsäure, Benzylessigsäure, Hydrozimmtsäure, $C_9 H_{10} O_2 = C_6 H_5 . C H_2 . C H_2 . C O_2 H$, wird nach v. Miller[5]) bei der Elektrolyse eines Gemenges von äthylbenzylmalonsaurem Kalium mit Kaliumacetat als Nebenproduct erhalten. Das Hauptproduct der Reaction ist

Phen-1[2]-Methopropylsäure, Methylbenzylessigsäure, α-Methylhydrozimmtsäure,

$$C_{10} H_{12} O_2 = C_6 H_5 . C H_2 . C H (C H_3) . C O_2 H,$$

in Form ihres Esters.

3-(m)-Nitrocuminsäure,

$$C_{10} H_{11} N O_4 = C_3 H_7 : C_6 H_3 (N O_2) . C O_2 H,$$

liefert nach L. Gattermann und v. Olivekrona[6]) in der Vitriolöllösung der Ester die Ester der *5-Amino-2-Oxycuminsäure.*

Zimmtsäure, Phenpropenylsäure,

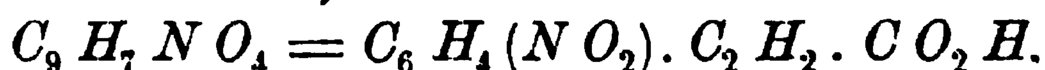
$C_9 H_8 O_2 = \begin{matrix} H . C . C_6 H_5 \\ \ddot{} \\ H . C . C O_2 H \end{matrix}$, entsteht nach v. Miller[5]) als Nebenproduct bei der Elektrolyse eines Gemisches

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1051. — [2]) Vgl. S. 118. — [3]) Ber. (1893) 26, 1851; D. P. 77806 vom 6. 4. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [4]) Ber. (1893) 27, 1934; D. P. 79865 vom 7. 1. 1894 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. — [5]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 57. — [6]) Ber. (1894) 27, 1935.

von äthylbenzylmalonsaurem Kalium mit Kaliumacetat. Sie giebt nach A. Brester[1]) bei der Elektrolyse ihrer concentrirten Lösung oder der ihrer Salze mit 5 Bunsen-Elementen an der Anode Sauerstoff, Kohlensäure und Krystalle von Zimmtsäure.

Nitrozimmtsäure,



$$C_9 H_7 N O_4 = C_6 H_4 (N O_2) . C_2 H_2 . C O_2 H.$$

Die o-Säure und ihr Methylester gehen nach L. Gattermann und Weinlig[2]) bei der Elektrolyse ihrer Lösung in Vitriolöl in *6-Amino-3-Oxyzimmtsäure* und deren Ester über. Die m-Säure und ihr Aethylester liefern bei derselben Behandlung nach L. Gattermann und v. Olivekrona[3]) *5-Aminocumarin.*

o-Oxybenzoësäure, Salicylsäure, 2-Phenolmethylsäure (1), $C_7 H_6 O_3 = OH . C_6 H_4 . C O_2 H$, hat Tichanowitsch[4]) aus Salicin durch Gleichstrom, E. Drechsel[5]) aus alkalischer Phenollösung durch Wechselstrom erhalten.

Die Salicylsäure und andere aromatische Oxycarbonsäuren führt die Badische Anilin- und Sodafabrik[6]) durch Persulfate oder elektrolytische Oxydation in *gelbe Beizenfarbstoffe* über. Die Säuren werden in concentrirter Schwefelsäure gelöst oder suspendirt. Das Persulfat wird in zweifach molecularer Menge oder in grösserer Quantität verwendet. Die Elektrolyse kann vortheilhaft bei 10—20° mit $D_{qdm, A} = 20$ A. und E = 8 V. ausgeführt werden. Wesentliche Aenderungen der Säureconcentration, der Stromdichte und Spannung

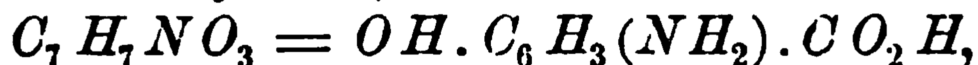
---

[1]) Bull. soc. chim. (1868) 8, 23. — [2]) Ber. (1891) 27, 1936. — [3]) Ber. (1894) 27, 1937. — [4]) Chem. Centralbl. (1861) 618. — [5]) Vgl. S. 120. — [6]) D. P. 85390 vom 12. 3. 1895.

haben aber auf das qualitative Resultat kaum einen Einfluss.

Jodsalicylsäure, $C_7H_5JO_3 = OH . C_6H_3J . CO_2H$. Das Jodid erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) durch Elektrolyse einer mit Kaliumjodidlösung versetzten Lösung von salicylsaurem Natrium.

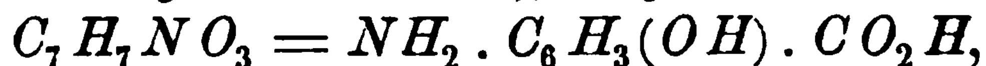
5-Aminosalicylsäure,


$$C_7H_7NO_3 = OH . C_6H_3(NH_2) . CO_2H,$$

entsteht nach L. Gattermann und Seidel[2]) bei der Elektrolyse von m-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl. Analog wird ihr *Methylester* erhalten.

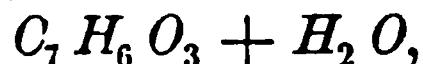
3-Phenolmethylsäure, m-Oxybenzoësäure kann nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) durch elektrolytische Oxydation oder Persulfate in gelbe Beizenfarbstoffe übergeführt werden.

6-Aminooxybenzoësäure (3), *Oxyanthranilsäure*,


$$C_7H_7NO_3 = NH_2 . C_6H_3(OH) . CO_2H,$$

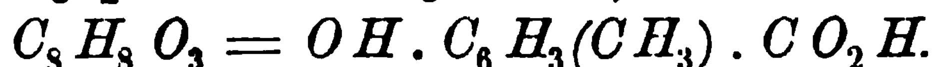
haben L. Gattermann und Heider[2]) durch Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl erhalten. Aehnlich können der *Methyl-* und *Aethylester* dargestellt werden.

4-Phenolmethylsäure, p-Oxybenzoësäure,


$$C_7H_6O_3 + H_2O,$$

verhält sich nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) bei der elektrolytischen Oxydation wie Salicylsäure. Dasselbe gilt von der

Methylphenol-Methylsäure, Kresotinsäure,


$$C_8H_8O_3 = OH . C_6H_3(CH_3) . CO_2H.$$

---

1) Vgl. S. 127. — 2) Vgl. S. 137. — 3) Vgl. S. 140.

Diese und andere *Oxytoluylsäuren* führen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1] durch Elektrolyse ihrer Natriumsalzlösungen im Gemische mit Kaliumjodidlösung in die Alkalisalze von *Jod-o-Oxytoluylsäurejodiden* über.

6-Aminooxytoluylsäure.



$$C_8 H N_9 O_3 = CH_3 \,.\, C_6 H_2 (NH_2)(OH) \,.\, CO_2 H.$$

kann nach L. Gattermann und Seidel[2]) durch Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro 4-Toluylsäure in Vitriolöl dargestellt werden. Analog werden der *Methyl-* und *Aethylester* gewonnen.

Phenäthylolsäure, Phenylglycolsäure, Mandelsäure, $C_8 H_8 O_3 = C_6 H_5 \,.\, CH(OH) \,.\, CO_2 H.$ liefert nach W. v. Miller, K. Hofer und Fraas[3]) bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und *Benzaldehyd*. Dasselbe Ergebniss liefert die Zersetzung der Kaliumsalzlösung der

Phenpropylol-(1¹)-Säure, Phenyl-β-Milchsäure.



$$C_9 H_{10} O_3 = C_6 H_5 \,.\, CH(OH) \,.\, CH_2 \,.\, CO_2 H.$$

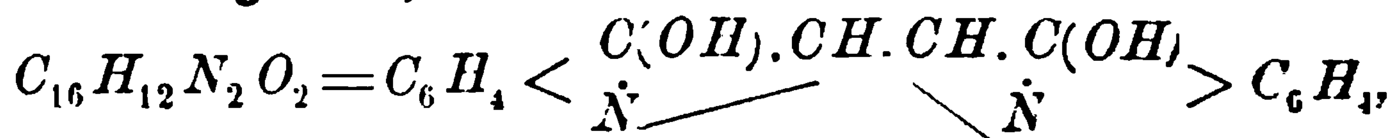
5-Amino-Isooxycuminsäure,



$$C_{10} H_{13} N O_3 = C_3 H_7 \,.\, C_6 H_2 (NH_2 \,.\, OH) \,.\, CO_2 H,$$

wurde in Form ihres *Methyl-* und *Aethylesters* von L. Gattermann und v. Olivekrona[4]) durch Elektrolyse von 3-Nitrocuminsäureester in Vitriolöl erhalten.

Indigweiss,



$$C_{16} H_{12} N_2 O_2 = C_6 H_4 < \begin{matrix} C(OH).CH.CH.C(OH) \\ N \qquad\qquad\qquad N \end{matrix} > C_6 H_4,$$

---

[1]) Vgl. S. 127. — [2]) Vgl. S. 139. — [3]) Ber. (1894) 27, 469. — [4]) Vgl. S 139.

haben Fr. Goppelsroeder[1]) und V. Wartha[2]) aus *Indigo*, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, der in Alkali- oder Erdalkalilösung fein suspendirt war, durch den elektrolytischen Wasserstoff erhalten. Im Kathodenraum tritt starkes Schäumen auf. Die Hydrogenation des Indigblaus kann schon in der Kälte geschehen. Aber bei gewöhnlicher Temperatur ist die Elektrolyse nur sehr unvollkommen, und die in der Kälte erhaltene Küpe ist viel schwächer als jene, zu der man durch die bei höherer Temperatur angestellte Elektrolyse gelangt. Am schnellsten geht die Hydrogenation des Indigotins auf elektrolytischem Wege in der Siedehitze von statten, woselbst erst die Wasserstoffentwicklung eine minimale wird oder ganz aufhört. Es darf aber der Strom nicht zu lange wirken, weil durch eine verlängerte Einwirkung, sei es in der Kälte oder der Wärme, auf die auf verschiedensten Wegen bereiteten Indigküpen das Indigweiss weitere Metamorphosen erleidet, und am Ende einer kürzeren oder längeren Zeit durch zu lange Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs zerstört wird.

Auch in der Kälte konnte J. Mullerus[3]) *Indigosulfonsäure*, die zum Theil neutralisirt war, in verhältnissmässig kurzer Zeit vollständig reduciren.

Umgekehrt kann der Strom natürlich zur Oxydation der Indigoküpe dienen.[4])

6-Amino-3-Oxyzimmtsäure,

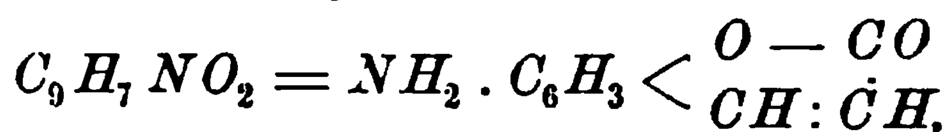
$C_9H_9NO_3 = NH_2 . OH . C_6H_3 . CH : CH . CO_2H$, entsteht nach L. Gattermann und Weinlig[5]) bei der

---

[1]) Bull. Soc. ind. Mulh. 1884; Dingl. (1884) 251, 465; 253, 245; Centralbl. Textilind. (1884) 15, 200, 521, 751, 775; G., Farbst., S. 68—77; vgl. a. Chem.-Ztg. (1893) 17, 1633. — [2]) Chem.-Ztg. (1884) 8, Nr. 25; Centralbl. Textilind. (1884) 15, 54. — [3]) Chem.-Ztg. (1893) 17, 1454. — [4]) Lum. él. (1893) 47, 198. — [5]) Vgl. S. 140.

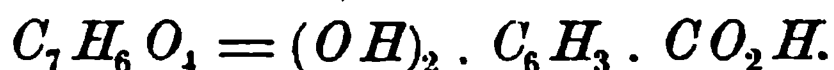
Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrozimmtsäure in concentrirter Schwefelsäure. Analog gewinnt man den *Ester*.

5-Aminocumarin,


$$C_9H_7NO_2 = NH_2 . C_6H_3 < \begin{matrix} O - CO \\ CH : CH, \end{matrix}$$

wird nach L. Gattermann und v. Olivekrona[1]) erhalten, wenn man von der m-Nitrozimmtsäure oder ihrem Aethylester ausgeht.

Dioxybenzoësäuren,


$$C_7H_6O_4 = (OH)_2 . C_6H_3 . CO_2H.$$

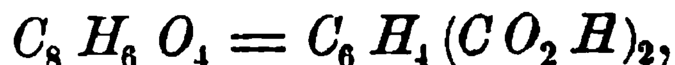
Die *2, 4-Phendiolmethylsäure* (*β-Resorcylsäure*), die *3, 4-Phendiolmethylsäure* (*Protocatechusäure*), sowie die *3, 5-Phendiolmethylsäure, s-m-Dioxybenzoësäure* und ihr Aethylester und Anilid können nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) durch elektrolytische Oxydation oder durch Persulfate in *gelbe Beizenfarbstoffe* übergeführt werden.

Phenpropyldiolsäure, Phenylglycerinsäure,


$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 . CH(OH) . CH(OH) . CO_2H.$$

liefert nach v. Miller, Hofer und Fraas[2]) bei der elektrolytischen Oxydation der concentrirten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas *Benzaldehyd*.

Phtalsäure, Phendimethylsäure (1, 2),

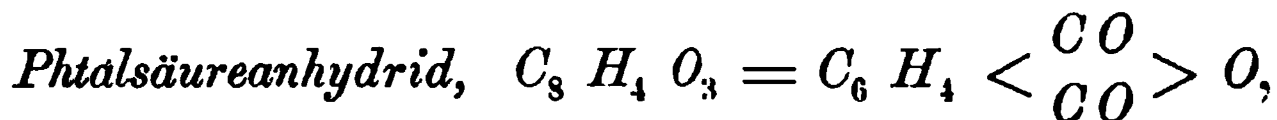

$$C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2,$$

leitet nach Bourgoin[3]) in wässeriger Lösung den Strom von 10 Bunsen-Elementen schlecht. Sowohl die Säure

---

[1]) Vgl. S. 140. — [2]) Ber. (1894) 27, 470. — [3]) Ann. chim. phys. (1871) 22, 361.

selbst, als auch das neutrale und alkalische Salz werden nur zu einem unwesentlichen Theile unter Entwicklung geringer Mengen Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt. Bei der Elektrolyse des *Aethylkaliumsalzes* erhielten A. Crum Brown und J. Walker[1]) Dunkelfärbung und wenig Harz.



Phtalsäureanhydrid, $C_8 H_4 O_3 = C_6 H_4 < {CO \atop CO} > O$,

hat W. Löb[2]) fast quantitativ aus schwach angesäuerter alkoholischer Lösung von Phtalsäure durch einige Stunden dauernde Einwirkung eines schwachen Stromes erhalten. Bei längerer Dauer entsteht quantitativ der zweifache *Ester* der Säure.

5-Nitro-1, 3-Isophtalsäure,
$C_8 H_5 N O_6 + 1^1/_2 H_2 O = C_6 H_3 (N O_2)(C O_2 H)_2 + 1^1/_2 H_2 O$,
liefert nach L. Gattermann und Seidel[3]) bei der Elektrolyse der Lösung in 5—10 Th. concentrirter Schwefelsäure das Sulfat der *5-Amino-2-Oxyisophtalsäure.* Aehnlich giebt

Nitroterephtalsäure,



$C_8 H_5 N O_6 = C_6 H_3 (N O_2)(C O_2 H)_2$,

5-Amino-2-Oxyterephtalsäure.

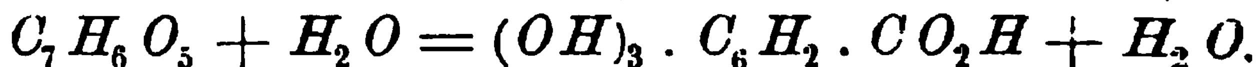
Butylphen-1², 1²-Dimethylsäure, Aethylbenzylmalonsäure, $C_{12} H_{14} O_4 = C_6 H_5 . CH_2 . C(C_2 H_5)(C O_2 H)_2$. Die Lösung des Kaliumsalzes färbt sich bei der Elektrolyse nach A. Crum Brown und J. Walker[1]) dunkel, ohne dass ein neuer Körper nachgewiesen ist. Tritt

---

[1]) Ann. (1893) 274, 67. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 42. — [3]) Ber. (1893) 26, 1852; D. P. 77806 vom 16. 4. 1893 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Oxydation ein, so geht sie bis zu Kohlensäure und Kohlenoxyd. Aus dem Gemenge mit Kaliumacetat hat W. von Miller,[1]) ähnlich wie bei den Fettsäuren,[2]) *α-Methylhydrozimmtsäureester* als ein Hauptproduct, als zweites aber ausserdem *Dibenzylbernsteinsäureester* erhalten. Als Nebenproduct entstanden *Hydrozimmtsäure* und *Zimmtsäure.*

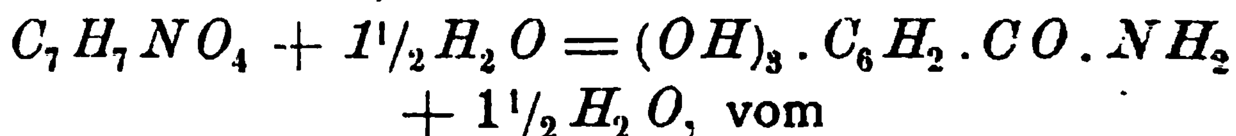
3, 4, 5-Phentriolmethylsäure, Gallussäure.



$$C_7H_6O_5 + H_2O = (OH)_3 . C_6H_2 . CO_2H + H_2O.$$

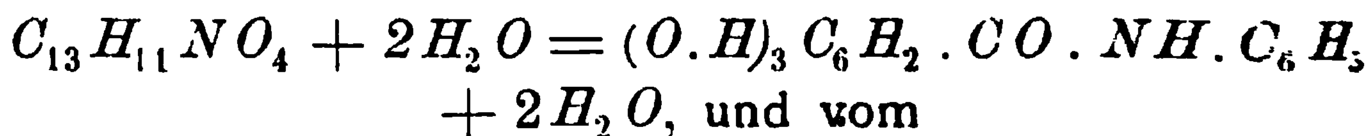
ist nach Bourgoin[3]) durch den Strom so leicht oxydirbar, dass im Anfange der Elektrolyse an der Anode keine Spur von Gas auftritt. Später entwickeln sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Säure sowohl wie der *Aethylester* lassen sich nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]) durch elektrolytische Oxydation oder durch Persulfate in *gelbe Beizenfarbstoffe* überführen. Dasselbe gilt von der

Gallamidsäure,



$$C_7H_7NO_4 + 1^1/_2 H_2O = (OH)_3 . C_6H_2 . CO . NH_2 + 1^1/_2 H_2O,$$ vom

Gallussäureanilid,



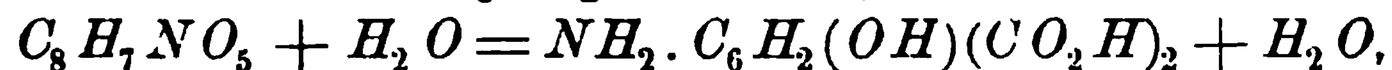
$$C_{13}H_{11}NO_4 + 2H_2O = (O.H)_3 C_6H_2 . CO . NH . C_6H_5 + 2H_2O,$$ und vom

Tannin (Gerbsäure), $C_{14}H_{10}O_9$. Nach Goppelsroeder[5]) verhält sich Tannin dem elektrolytischen Sauerstoffe gegenüber wie gegen andere Oxydationsmittel.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 57. — [2]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 3, 42. — [3]) Ann. chim. phys. (1871) 22, 361. — [4]) Vgl. S. 140. — [5]) G., Farbst., S. 132.

5-Amino-2-Oxyisophtalsäure,



$C_8H_7NO_5 + H_2O = NH_2 . C_6H_2(OH)(CO_2H)_2 + H_2O,$

haben L. Gattermann und Seidel[1]) bei der Elektrolyse von 5-Nitro-1,3-Isophtalsäure in Vitriolöl erhalten. Analog entsteht

5-Amino-2-Oxyterephtalsäure,



$C_8H_7NO_5 = NH_2 . C_6H_2(OH)(CO_2H)_2,$

aus Nitroterephtalsäure.

[1]) Vgl. S. 145.

10. Aldehyde und Ketone.

Benzaldehyd, Bittermandelöl,



$$C_7 H_6 O = C_6 H_5 . COH.$$

entsteht nach Renard[1]) bei der Elektrolyse von Toluol in angesäuerter alkoholischer Lösung, nach v. Miller, Hofer und Fraas[2]) bei der von Phenäthylol-, Phenpropylolsäure und Phenpropyldiolsäure,[3]) nach Bourgoin[4]) bei der von Atropin in Schwefelsäure. Durch elektrolytische Reduction in Bisulfitlösung geht er nach Kauffmann[5]) in *Hydrobenzoïn* und *Isohydrobenzoïn* über.

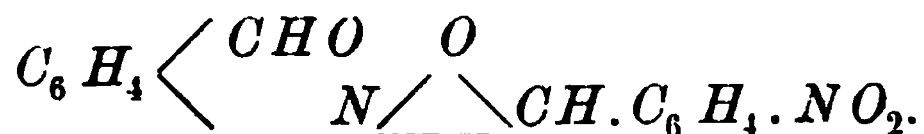
m-Nitrobenzaldehyd, $C_7 H_5 NO_3 = C_6 H_4 (NO_2) . CHO$. giebt nach Hof und Kauffmann[6]) bei der Elektrolyse der alkalischen wässerigen oder alkoholischen Lösung *m-Azobenzoësäure* und wenig *m-Azobenzylalkohol*. Aus m-Nitrobenzaldehyd und

p-Nitrobenzaldehyd in concentrirter Schwefelsäure an der Kathode (Anodenflüssigkeit 75—100%ige Schwefelsäure) hat L. Gattermann[7]) durch D_{qdm} = = 12—24 A. und E = 5—6 V. bei 4stündiger Elektrolyse die Zwischenproducte der Reduction darstellen können.

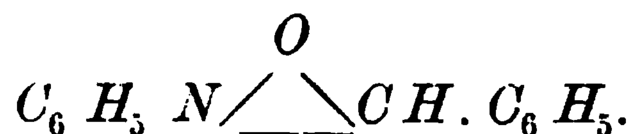
---

1) Jahresber. Chem. (1881) 352. — 2) Vgl. S. 142. — 3) Vgl. S. 144. — 4) Bull. soc. chim. (1869) [2] 12, 433. — 5) Vgl. S. 133. — 6) Chem.-Ztg. (1896) 20, 242. — 7) Ber. (1896) 29, 3034.

Das zuerst entstehende Aldehydophenylhydroxylamin condensirt sich mit dem Nitraldehyd:



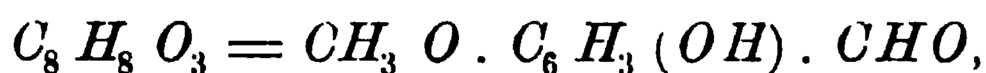
Bei längerer Stromeinwirkung entstehen höhermoleculare Condensationspunkte. Die *Aldehydophenylhydroxylamine* stellen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) dar und verwenden sie zur Gewinnung von Farbstoffen und pharmaceutischen Producten. Die Hydroxylamin-Zwischenproducte erhält man auch bei allen anderen Nitrokörpern, wenn ihnen bei der Reduction Aldehyde zugefügt werden. Wurde z. B. als Kathodenflüssigkeit eine mit 40 g concentrirter Schwefelsäure versetzte Lösung von 18 g Nitrobenzol und 20 g Benzaldehyd in 40 g Eisessig, als Anodenflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure (3 : 1 Vol.) genommen, so entstand



Körper analoger Constitution werden bei der Reduction der Gemische von Benzaldehyd mit den drei Nitrotoluolen, Nitro-p-Xylol und m-Nitrobenzoësäure erhalten.

2-Phenolmethylal, o-Oxybenzaldehyd, Salicylaldheyd, $C_7H_6O_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, entsteht nach Tichanowitsch[2]) bei der Elektrolyse von Salicin.

3, 4-Phendiolmethylal - (Protocatechualdehyd-) 3-Methyläther, Vanillin,



$$C_8H_8O_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO,$$

[1]) D. P. 85198. — [2]) Chem. Centralbl. 1861, 613.

erhält Dr. F. v. Heyden Nachf.[1]) durch elektrolytische Oxydation einer Isoeugenolsalzlösung (am besten Alkalisalz).

Als Kathodenflüssigkeit dient eine alkalische, gut leitende Lösung, z. B. die von Alkalihydroxyd oder -carbonat. Die Anodenflüssigkeit wird nach der Elektrolyse angesäuert, ausgeäthert und mit Bisulfit versetzt. Man arbeitet z. B. bei Verwendung einer Anodenflüssigkeit, die 15% Isoeugenol in überschüssiger Natronlauge enthält, und 10—20%iger Natronlauge als Kathodenflüssigkeit bei 60° mit $D_{qdm} = 1304$ A. und $E = 5$ V. Aehnlich stellen M. Otto und A. Verley[2]) das Vanillin durch Elektrolyse dar. Mit demselben Erfolge kann man auch Ozon auf Isoeugenol wirken lassen.[3]) Durch Ozon werden ganz allgemein[4]) Verbindungen, welche die Seitenkette C_3H_5 in der Form $CH = CH . CH_3$ enthalten (*Isoeugenol, Isosafrol* und *Anethol*) und die, deren Seitenkette die Form $CH_2 . CH = CH_2$ hat (*Eugenol, Safrol* und *Estragol*), in Verbindungen mit der Aldehyd-Seitenkette CHO (*Vanillin, Piperonal* oder *Heliotropin* und *Anisaldehyd* oder *Aubepin*) verwandelt. Bei Phenolverbindungen, wie Eugenol, braucht der Hydrooxylwasserstoff nicht erst durch ein Radical ersetzt zu werden.

m-Nitroacetophenon,



$$C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2) . CO . CH_3,$$

in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat L. Gattermann[5]) durch $D_{qdm} = 12—24$ A. und

[1]) D. P. 92007 vom 17. 1. 1895. — [2]) A. P. 553593 vom 28. 1. 1896. — [3]) A. P. 553039 vom 14. 1. 1896. — [4]) E. P. 6596 vom 30. 3. 1895. — [5]) Ber. (1896) 29, 3034.

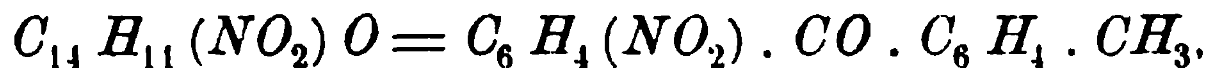
E = 5—6 V. zu 2-2[1]-*Aminooxyacetophenon* reducirt. Auf dieselbe Art und Weise ist

m-Nitrobenzophenon,


$C_{13} H_9 NO_3 = C_6 H_5 . CO . C_6 H_4 (NO_2)$,

in 2-2[1]-*Aminooxybenzophenon* übergeführt und

m-Nitrophenyl-p-Tolylketon,


$C_{14} H_{11} (NO_2) O = C_6 H_4 (NO_2) . CO . C_6 H_4 . CH_3$,

in *Aminooxyphenyltolylketon* umgewandelt worden.

11. Chinone.

Chinon, $C_6 H_4 O_2$, konnte L. Liebmann[1]) durch elektrolytische Oxydation von Anilinschwarz nicht erhalten. Auch aus Hydrochinon entsteht es immer nur in untergeordneter Menge, wenn man der zu elektrolysirenden Lösung etwas Salpetersäure oder Nitrat zusetzt. Das Hauptproduct, dessen Ausbeute quantitativ ist, bildet **Chinhydron,** $C_6 H_4 O_2 . C_6 H_4 (OH)_2$. Man erhält es in Nadeln an der Anode, wenn man eine wässerige, durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure oder sonstwie leitend gemachte Lösung von Hydrochinon in einer U-Röhre mit einem Strome von 12 V. Spannung und einer solchen Dichte, dass an der Anode keine Sauerstoffentwicklung auftritt, elektrolysirt. Die Elektroden können aus Platin oder Kohle bestehen. Die Verwendung eines Diaphragmas ist nicht unbedingt nöthig, aber ganz praktisch. Das Product ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus 75%igem Alkohol vollständig rein. Bei hoher Stromdichte entsteht Chinhydron ebenso wie durch Gleich- auch durch Wechselstrom (120 V., 5400 Wechsel in der Minute). Nach Erfahrungen im elektrochemischen Laboratorium der Technischen

---

[1]) Ber. (1896) 29, 3034.

Hochschule in Berlin kann die Zahl der Wechsel auch bedeutend kleiner sein, nimmt man am besten Platinanoden und erhält man grössere Krystalle, wenn die Lösung schwach sauer, aber in kürzerer Zeit eine reichlichere Anzahl, wenn sie stärker sauer ist.

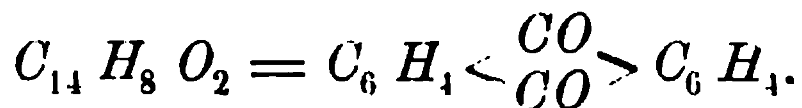
5, 6, β-Dioxynaphtochinon, (1, 4) Naphtazarin,



$$C_{10}H_6O_4 = C_{10}H_4O_2(OH)_2.$$

Zur leichten Umwandlung in Naphtazarin geeignete Zwischenproducte erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) durch Elektrolyse von $\alpha_1\alpha_4$- oder Gemengen von $\alpha_1\alpha_4$- und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin in Schwefelsäure.

Anthrachinon,



$$C_{14}H_8O_2 = C_6H_4 <{CO \atop CO}> C_6H_4.$$

in der Lösung in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure führt Weizmann[2]) durch elektrolytische Oxydation mit $D_{qcm} = 4$ A. bei 60—70° unter Rühren in *Mono-*, *Di-* und *Trioxyanthrachinone* über. Als Kathodenflüssigkeit dienen Lösungen von Alkalien, Alkalicarbonaten, Permanganat, Chromat, verdünnte Säuren oder angesäuertes Wasser. Man arbeitet mit Gleich- oder Wechselstrom. Dioxyanthrachinon wird auch erhalten, wenn man als Anodenflüssigkeit eine mit 5 g Oxalsäure versetzte Lösung von 10 g Anthrachinon in 50—60 g concentrirter Schwefelsäure bei 80—90° verwendet. Aus *Mononitroanthrachinon* erhält[3]) er auf ähnliche Weise *Nitrooxyanthrachinon.* Bei Anwendung von Wechselströmen resultiren

---

[1]) Vgl. S. 105. — [2]) F. P. 265291 vom 23. 3. 1897. — [3]) F. P. 265292 vom 23. 3. 1897.

Amidophenole; ist die Kathodenflüssigkeit statt Potaschelösung verdünnte Schwefelsäure, so entstehen *Amidalizarin* und Analoge. Befindet sich an der Anode rauchende Schwefelsäure, so gewinnt man geschwefelte Derivate. Bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Nitroanthrachinon bei Gegenwart von Glycerin, Mannit o. a. erhält man in 30 Stdn. blaue oder grüne Reductionsproducte.

Schon früher hat Fr. Goppelsroeder[1]) über Elektrolyse des Anthrachinons gearbeitet. Als er ein möglichst inniges Gemisch von Antrachinonpulver mit Aetzkalilösung mit dem Strome von zwanzig Bunsen'schen Elementen in der Kochhitze behandelte, wobei er beide Elektroden durch einen porösen Thoncylinder von einander trennte, sah er die Flüssigkeit an der negativen Elektrode bald roth werden, während sich auf dem Elektrodenblech eine dunkel schwärzlich-violette Masse ablagerte. Je concentrirter die Kalilauge nach und nach wurde, umso dunkler färbte sich dieser halbteigige Absatz, bis er eine theils braune, theils aber fast schwarze Farbe angenommen hatte. Nach sechsstündiger Elektrolyse gab er mit kochendem Wasser einen rothen Auszug, der nach Filtration eine weissliche Masse auf dem Boden und eine ebensolche Haut an der Oberfläche ausschied. An der positiven Elektrode war die Flüssigkeit farblos geblieben und enthielt fein suspendirt, meist nur an ihrer Oberfläche schwimmend, einen fast weissen Satz, von dem ein Theil auch am Thoncylinder haftete. Bei den Elektrolysen hatte sich wohl als Hauptproduct

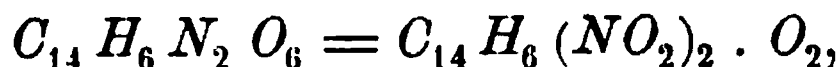
---

[1]) Bull. soc. ind. Mulh. (1876) 46, 244; Compt. rend. (1876) 82, 1199: Dingl. (1877) 224, 209; G , Farbst., S. 62.

Oxanthranol, $C_{14} H_{10} O_2$, oder *Hydroanthrachinon* gebildet. Ob auch *Anthranol*, $C_{14} H_{10} O$, entstand, ist zweifelhaft.

Arbeitet man in energischer Weise, d. h. bei höherer Temperatur und bei sehr starker Concentration des Aetzkalis, d. h. lässt man den Strom durch bis zum Schmelzen erhitztes, mit Anthrachinon vermischtes Aetzkali gehen, so färbt sich die Masse ebenfalls am negativen Pole zuerst roth, wegen Bildung von *Oxyanthrachinon*, dann blauviolett, weil sich *Alizarat* bildet, alsdann rothviolett, wegen des Gemisches von Alizarat und Purpurat, hernach roth, weil allein *Purpurat* vorhanden ist. Bei fortgesetzter Behandlung mit dem Strome wird die Masse gelblichbraun bis dunkelbraun. Fährt man mit der Behandlung durch den Strom fort, so wird die Masse immer heller und zuletzt weiss, indem sich Kaliumphtalat und schliesslich Carbonat bildet. Bei Anwendung von Kathoden aus Metallen, die sich bei höherer Temperatur leicht oxydiren, wie Kupfer oder Eisen, bilden sich rasch braune Substanzen. Schon bei Anwendung einer silbernen Schale als negative Elektrode ist eine Störung der Umwandlung zu befürchten. Es muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur während der Elektrolyse nicht zu hoch gehe. Aber auch bei vorsichtigstem Beobachten der günstigsten Bedingungen konnte nur eine höchst geringe Menge von Alizarin erhalten werden, während als Beweis für die wahrscheinliche Bildung des Purpurins nur die auf die violette Färbung folgende zweite rothe Färbung angeführt wird.

Dinitroanthrachinon,



$$C_{14} H_6 N_2 O_6 = C_{14} H_6 (NO_2)_2 \,.\, O_2,$$

das in rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst ist, verwandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) durch elektrolitische Reduction in *blaue Beizenfarbstoffe.* Der durch Diaphragma abgeschiedene Anodenraum ist mit Schwefelsäure von 66° Bé gefüllt. Man lässt den elektrischen Strom nur so lange wirken, bis alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist und eine in Wasser gegossene Probe noch keinen oder nur sehr wenig unlöslichen Farbstoff abscheidet.

Alizarin, $C_{14} H_8 O_4 = C_6 H_4 (CO)_2 . C_6 H_2 (OH)_2$, und andere *Di-*, *Mono-* und *Trioxyanthrachinone* wollen Weizmann[2]) und Goppelsroeder[3]) elektrolytisch aus Anthrachinon erhalten.

---

[1]) D. P. 92800 und 92998 vom 17. 10. 1896. — [2]) Vgl S. 153. — [3]) Vgl. S. 155.

12. Campherarten und Glykoside.

Campher, $C_{10}H_{6}O$, erhält J. C. Richardson[1]) durch Elektrolyse von *Terpentinhydrochlorid* im geschmolzenen Zustande oder in alkoholischer oder alkalisch gemachter Essigsäurelösung o. ä.

Salicin,

$C_{13}H_{18}O_7 = (OH)_4 . C_6H_7 . O_2 . C_6H_4 . CH_2 . OH$, giebt nach Tichanowitsch[2]) bei der Elektrolyse Salicylsäure und Salicylaldehyd.

---

[1]) E. P. 3555 vom 17. 2. 1896. — [2]) Vgl. S. 140 u. 149.

13. Farbstoffe unbekannter Constitution.

Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$, erhält A. Foelsing[1]) aus einer Abkochung von Rothholz. Sie wird zunächst durch einen Oberflächenkühler von 80° auf 10° abgekühlt, um Eiweissstoffe, Wachs und Harz zu fällen. Das Filtrat elektrolysirt man zwischen Nickelinelektroden ½ Stde. lang mit 12 A. und 60 V., wobei der Anodenschlamm continuirlich durch eine Bürstenvorrichtung abgestrichen wird. Nach Neutralisation mit Erdalkalicarbonat wird im Vacuum auf 20° Bé. eingedampft, worauf sich nach dem Erkalten Krystalle ausscheiden. Aehnlich wird

Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, aus Blauholzbrühen nach dem Versetzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und Klären gewonnen. Fr. Goppelsroeder[2]) erhielt bei der Elektrolyse einer concentrirten oder verdünnten *Hämatoxylinlösung* an der Anode eine Abscheidung von braunem Farbstoff, dem sich bei Verwendung angesäuerter oder ammoniakalischer Lösungen gelber Farbstoff beimengte. An der Kathode wird das Hämateïn durch den elektrolytischen Wasserstoff zu *Hämatin* oder *Hämatoxylin* hydrogenirt. Allgemein könnte vielleicht

[1]) D. P. 80036 vom 4. 8. 1894. — [2]) G., Farbst., S. 130.

bei der Concentration der Farbholzauszüge der elektrolytische Wasserstoff zur Verhütung der Oxydation der Chromogene und zur Regeneration aus schon gebildetem Farbstoff dienen. Vielleicht verdanken die Pflanzen- und Thierfarbstoffe elektrolytischen Vorgängen ihre Entstehung.

Quebracheïn hat A. Foelsing[1]) aus 3^0 Bé. starker Quebrachoholzbrühe durch Elektrolyse an der Anode erhalten.

Anilinschwarz, $C_{30}H_{25}N_5$, hat zuerst Goppelsroeder[2]) unter den verschiedensten Bedingungen elektrolytisch aus Anilin dargestellt. Nach L. Liebmann[3]) ist es durch weitere Oxydation nicht in Chinon überführbar.

---

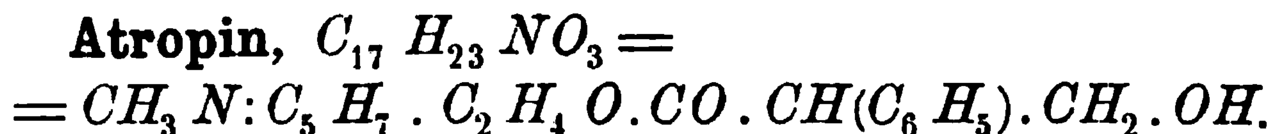
[1]) Elektroch. Zeitschr. (1895) 2, 61. — [2]) Vgl. S. 109 ff. — [3]) Vgl. S. 152.

14. Thiophenkörper.

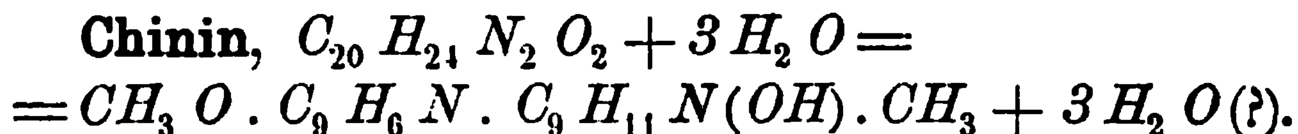
Thiophen, $C_4 H_4 S$, nimmt nach Berthelot[1] unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen langsam bis 0·086 seines Gewichts an Stickstoff auf. Es entsteht die Verbindung $2\ C_4 H_4 S . N$.

[1]) Ann. chim. phys. (1897) 11, 85; Éclair. él. (1897) 11, 96.

15. Alkaloïde.



Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3 =$
$= CH_3N{:}C_5H_7 . C_2H_4O.CO.CH(C_6H_5).CH_2.OH.$
Die wässerige Lösung des neutralen Sulfats entwickelt nach Bourgoin [1]) bei der Elektrolyse an der Kathode erst Gas und scheidet dann auf ihr Atropin ab. Dem anfänglich an der Anode entwickelten reinen Sauerstoff mischen sich später Kohlensäure, Kohlenoxyd und (aus der Luft) Stickstoff bei. In saurer Lösung verläuft die Reaction unter Entwicklung eines Geruchs nach bitteren Mandeln energischer.



Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O =$
$= CH_3O . C_9H_6N . C_9H_{11}N(OH).CH_3 + 3H_2O$ (?).
Die neutrale Sulfatlösung leitet nach Bourgoin [1]) den Strom sehr schlecht, die sauere gut. Die Anodenflüssigkeit färbt sich roth, während an der Elektrode Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Ausserdem entstehen durch gelindere Oxydation, wie auch bei den anderen Alkaloiden, complicirte stickstoffhaltige Verbindungen. Aus einer mit Schwefelsäure versetzten und mehrere Tage mit 4 V. elektrolysirten Chininlösung erhielt H. Pommerehne [2]) nach dem Eindunsten eine grüne harzartige Masse, die vielleicht mit *Thalleiochin* identisch ist.

[1]) Bull. soc. chim. (1869) 12, 400. — [2]) Arch. Pharm. (1897) 235, 361.

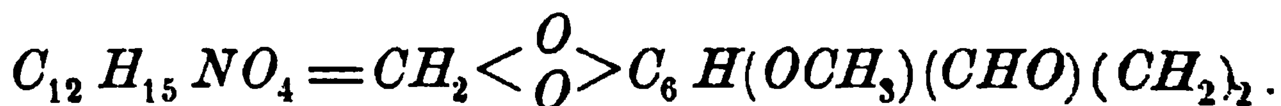
Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$, setzte sich am negativen Pole ab, wenn Lassaigne und Feneuille[1]) die wässerigen Lösungen seiner Salze elektrolysirten.

Opium. In einer Aufschwemmung erhielt Lassaigne[1]) an der Kathode *Morphin*, an der Anode *Meconsäure*, *Oxypyrondicarbonsäure*.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, lieferte H. Pommerehne[2]) bei der Einwirkung eines Stromes von 4 V. auf seine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung unter Schwarzfärbung nach einigen Tagen Krystalle von *Oxydimorphinsulfat*.

Codeïn, Morphiummethyläther, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$. Bourgoin[3]) beobachtete bei der Elektrolyse des neutralen Sulfats an der Kathode Wasserstoffentwicklung und Absatz von Codeïnkrystallen, an der Anode ohne merkbare Gasentwicklung orangegelbe Färbung. In saurer Lösung verläuft die Reaction viel energischer; an der Anode treten Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff auf.

Cotarnin,

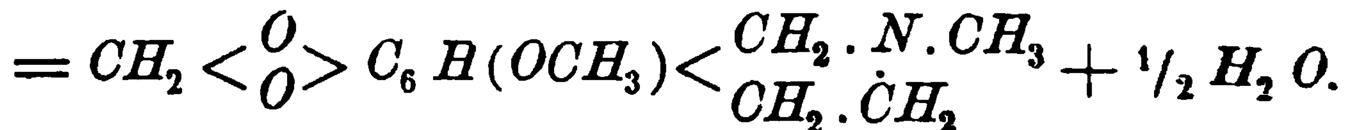


$$C_{12}H_{15}NO_4 = CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(OCH_3)(CHO)(CH_2)_2 .$$



$$. NH(CH_3)\,[CH_3\,O.O.O.CHO.CH_2.H].$$

führen R. Wolffenstein und E. Bandow[4]) durch elektrolytischen Wasserstoff quantitativ in sofort reines *Hydrocotarnin* $C_{12}H_{15}NO_3 + {}^1/_2 H_2O =$



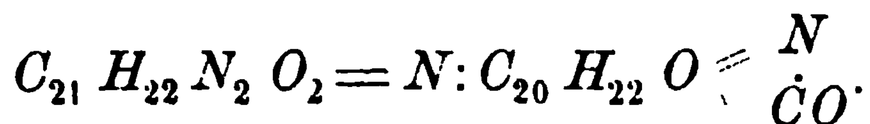
$$= CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(OCH_3){<}{}^{CH_2.N.CH_3}_{CH_2.CH_2} + {}^1/_2 H_2O.$$

über.

---

[1]) T. 788. — [2]) Arch. Pharm. (1897) 235, 364. — [3]) Bull. soc. chim. (1869) 12, 400. — [4]) D. P. 94949 vom 29. 1. 1897.

Strychnin,



$$C_{21}H_{22}N_2O_2 = N : C_{20}H_{22}O \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown \dot{C}O \end{matrix}.$$

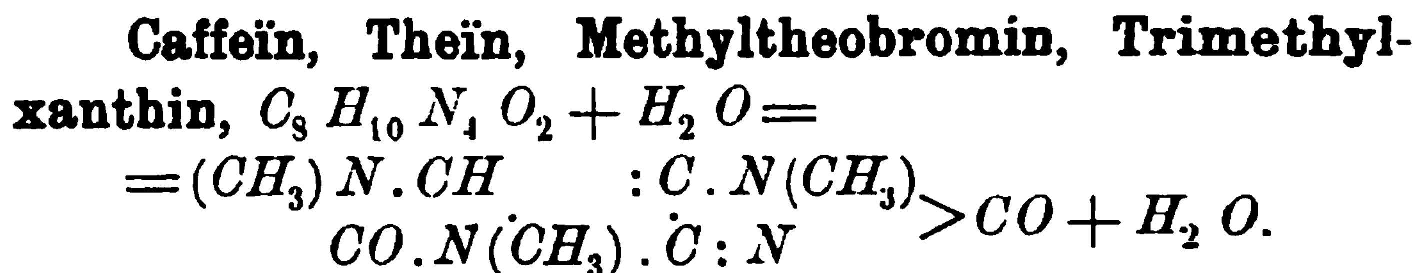
Die Lösung des neutralen Sulfats leitet nach Bourgoin[1] den Strom schlecht. Unter langsamer Gasentwicklung an beiden Elektroden scheiden sich auf der Kathode Krystalle von Strychnin ab, während sich die Anodenflüssigkeit schwach gelb färbt. In schwach saurer Lösung füllt sich der Kathodenraum nach kurzer Zeit mit kleinen Krystallen. Das an der Anode entwickelte Gas enthält neben Sauerstoff von vornherein Kohlensäure und Kohlenoxyd (sowie etwas Stickstoff). Bald wird die Anodenflüssigkeit gelb, während die Krystalle im Kathodenraum verschwinden. Nach 2 Tagen hat sich die Kathode mit Strychnin bedeckt. In stark saurer Lösung tritt die Gelbfärbung der Anodenflüssigkeit sofort auf, und enthalten die Gase mehr Kohlensäure und Kohlenoxyd als die aus der schwach sauren Lösung.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Bei der Elektrolyse der neutralen Sulfatlösung entwickelt sich nach Bourgoin[1] an der Kathode Wasserstoff, während an der Anode aller Sauerstoff zur Oxydation unter Rothfärbung der Flüssigkeit verschluckt wird. In saurer Lösung verläuft die Reaction sehr energisch. Die sofort nach Stromschluss eingetretene Rothfärbung geht nach 24 Stdn. in Gelb über. Die an der Anode entwickelte Sauerstoffmenge nimmt mit der Dauer der Elektrolyse zu, während sich Kohlensäure und Kohlenoxyd vermindern. Ausserdem entweicht Stickstoff.

---

[1]) Bull. soc chim. (1869) 12, 400.

Caffeïn, Theïn, Methyltheobromin, Trimethylxanthin, $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O =$



$$= \begin{matrix} (CH_3)N.CH & :C.N(CH_3) \\ CO.N(CH_3).C:N & \end{matrix} \!\!> CO + H_2O.$$

Durch mehrtägige Einwirkung eines Stromes von 4 V. auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung erhielt H. Pommerehne[1]) *Amalinsäure*, *Ameisensäure*, Ammoniak und *Methylamin*.

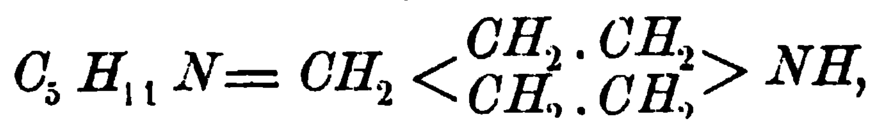
Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Das salpetersaure Salz liefert nach v. Babo[2]) an der Anode einen ölartigen Körper.

---

[1]) Arch. Pharm. (1897) 235, 364. — [2]) J. prakt. Chem. (1857) 72, 73.

16. Basen mit einem Atom Stickstoff.

Piperidin, Hexazan,



$$C_5H_{11}N = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > NH,$$

erhält Felix B. Ahrens[1]) aus Pyridin wesentlich billiger und einfacher[2]) als durch Natrium in alkoholischer Lösung durch elektrolytische Reduction aus der Lösung in der 10fachen Menge 10%iger Schwefelsäure mit Bleiplatten als Kathoden und $D_{qdm} = 10$ A. Aehnlich entsteht es aus Nitrosopiperidin.[3]) Nach der ersten Vorschrift konnte L. Pincussohn[4]) wenig oder gar kein Piperidin gewinnen.

Piperidin in 30%iger Schwefelsäure erfährt bei Anwendung von Platinelektroden bei 38° durch $D_{qdm} = 16$ A. und E = 3·7—4·6 V. keine Oxydation.

Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}N_2O = C_5H_{10}.N(NO)$, das in der 20fachen Menge 10%iger Schwefelsäure gelöst ist, wurde von F. B. Ahrens[1]) mit $D_{qdm} = 14$ A. und E = 5—6 V. zwischen Bleikathode und Platinanoden elektrolysirt, wobei die Temperatur auf 45—50° stieg. Dabei entstanden an der Kathode *Piperylhydrazin*, *Piperidin* und Ammoniak, an der Anode *Dipiperideïn*.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 577. — [2]) D. P. 90808 vom 14. 1. 1896 für E. Merck. — [3]) Vgl. weiter unten. — [4]) Inaug.-Diss. Berlin 1897.

β-inactives Methylpiperidin, α-Pipecolin, 2-Methylhexazan, $C_6 H_{13} N = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH (CH_3) \\ CH_2 . \quad CH_2 \end{matrix} > NH$, hat F. B. Ahrens[1]) aus Picolin und in Gemeinschaft mit M. Kling aus Nitroso-α-Pipecolin ähnlich wie Piperidin dargestellt.

Nitroso-α-Pipecolin, $C_6 H_{12} N_2 O = CH_3 . C_5 H_9 . N (NO)$, giebt nach F. B. Ahrens und M. Kling[1]) ähnlich wie Nitrosopiperidin bei der elektrischen Reduction *α-Methylpiperylhydrazin*, *α-Pipecolin* und Ammoniak.

Copellidin, Hexahydrocollidin, 2-Methyl-5-Aethylpiperidin, $C_8 H_{17} N = NH < \begin{matrix} CH(CH_3) . CH_2 \\ CH_2 . CH(C_2 H_5) \end{matrix} > CH_2$, entsteht anolog in überwiegender Menge neben wenig *Methyläthylpiperylhydrazin* aus *Nitroso-Aldehydcopellidin.*

Pyridin, $C_5 H_5 N$, hat F. B. Ahrens[2]) in saurer Lösung elektrolytisch zu *Piperidin* reducirt. Durch Elektrolyse einer mit etwas Wasser verdünnten Lösung von Pyridin in concentrirter Schwefelsäure[3]) mit niedrigen Stromdichten wurde an der Platinkathode zuweilen ein *brauner Körper* $C_7 H_{16} N S O_4$ erhalten. Diesen hat öfters auch L. Pincussohn[4]) beobachtet. Ein fassbares Product konnte aus ihm nicht isolirt werden. Durch Kalilauge liess sich aus der filtrirten Kathodenflüssigkeit ein gelbbrauner krümeliger oder hellerer flockiger Körper fällen, der vielleicht eine Base ist. Das jedenfalls unreine Product hat die Formel $C_5 H_7 NO$.

Durch Elektrolyse des Doppelsalzes von Pyridinnitrat mit Kupfernitrat mit Diaphragma und $D_{qdm} = 0{\cdot}5$ A.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1886) 2, 577. — [2]) Vgl. S. 165. — [3]) Nur in conc. Schwefelsäure gelöst wird das Pyridin nicht verändert. — [4]) Diss., Berlin 1897.

konnte ebenso wie aus Pyridin selbst kein Reductionsproduct des Pyridins erhalten werden.

α-Picolin, 2-Methylpyridin, $C_6 H_7 N = CH_3 . C_5 H_4 N$, kann nach F. B. Ahrens,[1]) ähnlich wie das Pyridin in Piperidin, elektrolytisch in *α-Pipecolin* übergeführt werden.

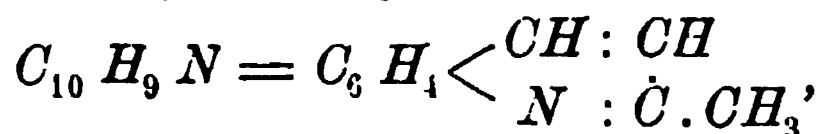
Tetrahydrochinolin, $C_9 H_{11} N$, erhielt F. B. Ahrens[2]) durch elektrolytische Reduction aus Chinolin. Daneben entsteht

Dihydrochinolin, $C_9 H_9 N$.

Chinolin, $C_9 H_7 N$. Elektrolysirte es F. B. Ahrens,[2]) in 10%iger Schwefelsäure gelöst, zwischen einer Bleikathode und 2 Platinanoden mit Diaphragma durch D_{qdm} = 17 A. und E = 5·5 V., so entstand in 2—3 Stdn. durch den elektrolytischen Wasserstoff bei 53° ein polymeres *Dihydrochinolin* und *Tetrahydrochinolin*. Die Anodenflüssigkeit färbt sich tiefroth und scheidet beim Stehen glänzende braune Nädelchen ab, die in schwefelsaurer Lösung Wolle gelblichgrün anfärben.

Nitrochinolin, $C_9 H_6 N_2 O_2 = C_9 H_6 (NO_2) N$. Das *s-Nitrochinolin* liefert nach L. Gattermann und Heyl[3]) bei der elektrolytischen Reduction der Lösung in concentrirter Schwefelsäure *8-Oxyamino-5-Chinolin*; das *8-Nitrochinolin* analog *8-Amino-5-Oxychinolin.*

Chinaldin, Py-2-Methylchinolin,



$$C_{10} H_9 N = C_6 H_4 <\begin{matrix} CH : CH \\ N \; : \dot{C} . CH_3 \end{matrix},$$

giebt bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung nach F. B. Ahrens[2]) auf ähnlichem

[1]) Vgl. S. 165. — [2]) Ber. (1896) 29, 1123; Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 577; D. P. 90308 vom 14. 1. 1896 für E. Merck. — [3]) Ber. (1894) 27, 1939; D. P. 80978 vom 13. 5. 1894 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Wege wie Chinolin *Dihydrochinaldin* und *Tetrahydrochinaldin*.

5-Nitro-6-Toluchinolin,



$C_{10}H_8N_2O_3 = CH_3 . C_6H_2(NO_2) . C_3H_3N$,

haben Gattermann und Heyl[1]) durch elektrolytische Reduction der Lösung in concentrirter Schwefelsäure in *5-Amino-8-Oxy-6-Toluchinolin* übergeführt.

Diaminophenylacridin, Chrysanilin,

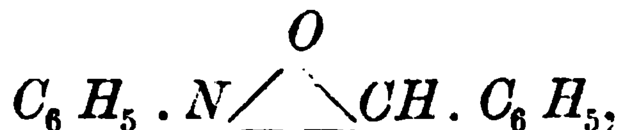


$C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$,

hat A. Voigt[2]) aus concentrirter Anilinsulfatlösung erhalten.

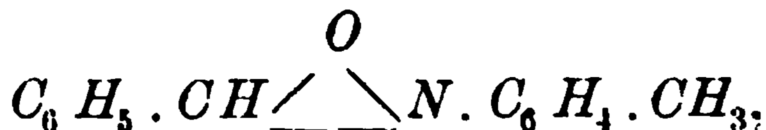
Von **Hydroxylamincondensationsproducten** hat L. Gattermann[3]) dargestellt:

Benzylidenphenylhydroxylamin,



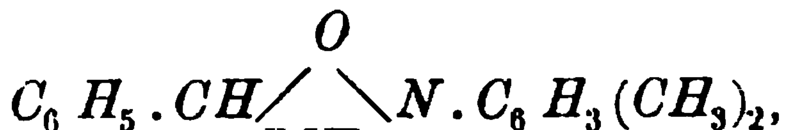
$C_6H_5 . N\langle O \rangle CH . C_6H_5$,

Benzyliden-o, m- und *p-Tolylhydroxylamin*,



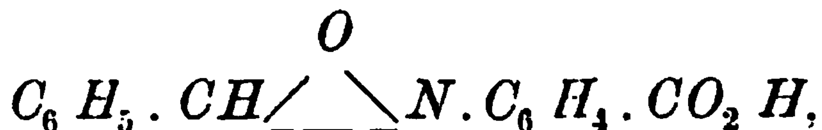
$C_6H_5 . CH\langle O \rangle N . C_6H_4 . CH_3$,

Benzyliden-p-Xylylhydroxylamin,



$C_6H_5 . CH\langle O \rangle N . C_6H_3(CH_3)_2$,

Benzyliden-m-Hydroxylaminbenzoësäure,



$C_6H_5 . CH\langle O \rangle N . C_6H_4 . CO_2H$,

p-Nitrobenzyliden-p-Aldehydophenylhydroxylamin,



$CHO . C_6H_4 . N\langle O \rangle CH . C_6H_4 . NO_2$, und

m-Nitrobenzyliden-m-Aldehydophenylhydroxylamin.

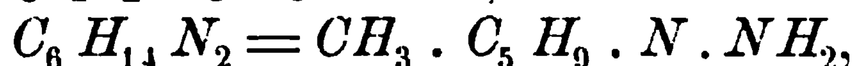
---

[1]) Ber. (1894) 27, 1911. — [2]) Vgl. S. 110. — [3]) Ber. (1896) 29, 3040 u. 3037; vgl. a. S. 93, 96.

17. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

Piperylhydrazin, $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}.N.NH_2$, hat F. B. Ahrens[1]) durch elektrolytische Reduction von Nitrosopiperidin in schwefelsaurer Lösung erhalten. Aehnlich entsteht

α-Methylpiperylhydrazin,



$$C_6H_{14}N_2 = CH_3 . C_5H_9 . N . NH_2,$$

aus Nitroso-α-Pipecolin[2]) und

Methyläthylpiperylhydrazin,



$$C_8H_{18}N_2 = CH_3 . C_2H_5 . C_5H_8 N . NH_2,$$

aus Nitroso-Aldehydcopellidin.[2])

Dipiperidyl, $C_{10}H_{20}N_2$, bildet sich nach F. B. Ahrens,[3]) wenn man Nitrosopiperidin in der 10fachen Menge 30%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol löst, dieselbe Concentration der Säure in dem durch Diaphragma davon getrennten Kathodenraum verwendet, mit Wasser kühlt und durch $D_{qdm} = 11—24$ A. und E = 4—5 V. 1—1½ Stdn. elektrolytisch oxydirt.

Dipiperideïn, $C_{10}H_{18}N_2$, gewann F. B. Ahrens durch elektrolytische Oxydation von Nitrosopiperidin in schwefelsaurer Lösung. Zur Darstellung wird am besten[4]) die Lösung von 5 g Nitrosopiperidin in 60 g 30%iger

---

[1]) Vgl. S. 165. — [2]) Vgl. S. 166. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1896) 2, 577. — [4]) Ber. (1897) 30, 533.

Schwefelsäure mit $D_{A,\,qdm} = 12$—15 A. und E = 4—5 V. 2 Stdn. lang elektrolysirt, wobei die Elektroden aus Platin bestehen und die Kathodenflüssigkeit 30%ige Schwefelsäure ist. Man erhält ein dickes Oel, das bald Krystalle abscheidet. Diese schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Aceton glatt bei 96—97° und riechen schwach narkotisch.

Dimethylpyrazin, $C_6 H_8 N_2 = (CH_3)_2 C_4 H_2 . N_2$, entsteht nach F. B. Ahrens und Meissner[1]) durch elektrolytische Reduction einer Lösung von 10 g Isonitrosoaceton in 200 g 5%iger Schwefelsäure mit $D_{K,\,qdm} = 3$—7 A. unter Benutzung von Bleikathoden. Im Anodenraum befindet sich Platin in 5%iger Schwefelsäure.

p-Phenylendiamin, $C_6 H_8 N_2 = C_6 H_4 (NH_2)_2$, haben A. A. Noyes und J. T. Dorrance[2]) durch elektrolytische Reduction von p-Nitranilin in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Auch aus p-Amidoazobenzol kann es dargestellt werden.

Durch elektrolytische Oxydation liefert p-Phenylendiamin nach Foelsing[3]) einen indigoähnlichen Farbstoff. Einen sich analog verhaltenden giebt

Benzol-p-Phenylendiamin.

Safranin, $C_{18} H_{15} N_4 Cl$, hat A. Voigt[4]) elektrolytisch aus concentrirter Anilinsulfatlösung erhalten.

Benzidin, p-Diaminodiphenyl,



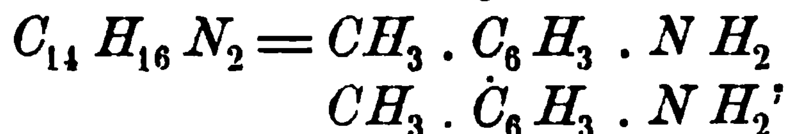
$$C_{12} H_{12} N_2 = NH_2 . C_6 H_4 . C_6 H_4 . NH_2,$$

entsteht durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol in saurer Lösung. C. Häussermann[5]) wandte schwefel-

[1]) Ber. (1897) 30, 532. — [2]) Vgl. S. 112. — [3]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 30. — [4]) Vgl. S. 110. — [5]) Vgl. S. 96.

saure, W. Löb[1]) ameisensaure und essigsaure Lösungen an. Aehnlich wurde

o-Tolidin, o-Diaminoditolyl,



$$C_{14}H_{16}N_2 = \begin{matrix} CH_3 . C_6H_3 . NH_2 \\ CH_3 . C_6H_3 . NH_2 \end{matrix},$$

von C. Häussermann[2]) aus schwefelsaurer und salzsaurer Lösung von o-Nitrotoluol gewonnen.

Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5NH . HNC_6H_5$, entsteht als Hauptproduct bei der Reduction von Nitrobenzol in alkalisch-alkoholischer Lösung. C. Häussermann[3]) und E. Straub[3]) verwenden Kalilauge, W. Löb[3]) Ammoniak. In schwefelsaurer und ameisensaurer Lösung bildet es sich nach C. Häussermann[4]) und W. Löb[5]) als Nebenproduct.

o-Hydrazotoluol,



$$C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 . C_6H_4 . NH . NH . C_6H_4 . CH_3,$$

hat C. Häussermann[3]) ebenfalls aus der Lösung von o-Nitrotoluol in alkoholischer Kalilauge erhalten.

Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5 . N : N . C_6H_5$, bildet sich bei der elektrolytischen Reduction von Nitrobenzol nach K. Elbs[3]) in der Lösung in alkoholischer Kalilauge, nach W. Löb[3]) in alkoholischem Ammoniak und in eisessigsaurer Lösung.[6])

p-Azotoluol, $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 . C_6H_4N : N . C_6H_4 . CH_3$, hat K. Elbs[7]) aus p-Nitrotoluol in alkalischer Lösung gewonnen.

Tetraoxyazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5 . N : N . C_6H(OH)_4$, will J. Heilpern (mit Ch. Deichler[8]) durch

---

1) Vgl. S. 98 u. 99. — 2) Vgl. S. 102. — 3) Vgl. S. 100. — 4) Vgl. S. 96. — 5) Vgl. S. 98. — 6) Vgl. S. 99. — 7) Vgl. S. 103. — 8) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 89.

elektrolytische Oxydation von Azobenzol in concentrirter Schwefelsäure mit einem Strome von 3—4 A. in etwa 5 Stdn. unter Kühlung erhalten haben. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer ziemlich concentrirten Lösung von Aetzkali oder Kaliumchromat. Aus 5 g Azobenzol wurden 5 g Tetraoxyazobenzol gewonnen.

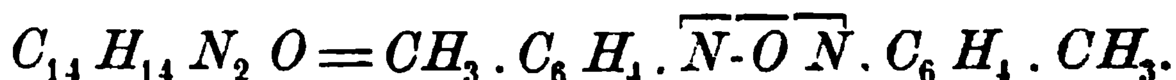
Azoxybenzol,



$$C_{12}H_{10}N_2O = C_6H_5 . \overline{N\text{-}O\text{-}N} . C_6H_5,$$

entsteht hauptsächlich nach K. Elbs[1]) bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge, nebensächlich nach C. Häussermann[2]) aus alkoholisch schwefelsauer Lösung. Dasselbe gilt vom

p-Azoxytoluol,[3])



$$C_{14}H_{14}N_2O = CH_3 . C_6H_4 . \overline{N\text{-}O\,N} . C_6H_4 . CH_3.$$

Azofarbstoffe der Benzidinreihe will die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) durch oxydative Verkettung aus einfachen Azofarbstoffen erhalten. Diese Azofarbstoffe werden in concentrirt-schwefelsaurer Lösung als Anodenflüssigkeit verwendet. Die Kathodenflüssigkeit ist concentrirte Schwefelsäure. $D_{qdm} = 4$ A., E = 5—6 V. Die Ausgangsmaterialien, die bisher verwandt wurden, sind in den D. P. 84893, 87976, 88595 und 88596 angegeben.

Die Darstellung *anderer Azoverbindungen* ist bereits vorher an verschiedenen Stellen beschrieben worden.

---

[1]) Vgl. S. 100. — [2]) Vgl. S. 96. — [3]) Vgl. S. 103. — [4]) D. P. 88597 vom 17. 7. 1895.

III. Verschiedene Anwendungen der organischen Elektrochemie.

1. Färberei und Druckerei unter Verwendung der Elektrolyse.

Versuche, mit der farbstoffliefernden Lösung Textilfasern zu tränken und dann den Strom hindurchgehen zu lassen, hat vor Allem Fr. Goppelsroeder[1]) gemacht.

Zur *Bildung von Indigoküpe*[2]) auf dem Zeuge selbst wird es mit einer Mischung aus fein geriebenem Indigbrei mit Aetzkali- oder Aetzkalklösung durchtränkt und dann zwischen zwei Metallelektroden gelegt. Beim Durchgange des Stromes wird das Indigblau hydrogenisirt,[3]) sodass sich gelbe oder grüngelbe Küpe bildet. Beim Liegen an der Luft färbt sich das so mit Küpe durchtränkte Zeug sehr bald solid blau.

Aehnlich wird *Persulfocyan (Kanarin*[4]*)* auf der Faser gebildet und fixirt, indem die letztere mit Kalium- oder Ammoniumrhodanid getränkt und dann mit der Anoden-

---

[1]) Bull. soc. ind. Mulh. (1882) 52, 270; Dingl. (1882) 245, 225; Centralbl. Textilind. (1883) 14, 122 u. 146; G., Farbst., 78 ff.; Farbelektrochemische Mittheilungen, Mülhausen 1889. — [2]) Bull. soc. ind. Mulh. 1884, 55; Dingl. (1884) 253, 381; Centralbl. Textilind. (1884) 15, 872. — [3]) Vgl. S. 42. — [4]) Bull. soc. ind. Mulh. 1884; Dingl. (1884) 251, 83; Centralbl. Textilind. (1884) 15, 1004.

platte in Berührung gebracht wird. Die Methode zeichnet sich vor anderen durch Einfachheit aus.

Wendet man zum Tränken des Zeuges Anilinsalzlösungen[1]) an, so kann man *Anilinschwarz*[2]) auf der Faser niederschlagen. Je nach der Concentration der Anilinsalzlösung, ihrer Säuerung und der Dauer der Stromeswirkung erhält man Grün bis tiefstes Schwarz. Zwischen das zu färbende Zeugmuster und die Kathode kommt eine 4- bis 12fache Zeugunterlage, die mit derselben Anilinsalzlösung oder mit verdünnter Schwefelsäure getränkt ist. So kann man natürlich auch Zeichnungen oder Schriften, die auf einer Metallplatte erhaben vorhanden oder auf einer mit Lack überzogenen durch den Grabstichel blosgelegt sind, sowie Medaillen und Münzen copiren. Das Zeug darf nicht zu lange auf der Kathode liegen bleiben. weil sonst der Farbstoff, besonders das grüne Emeraldin, durch den elektrolytischen Wasserstoff reducirt wird. Macht man einen Metall- oder Kohlenstift zur Anode, so kann man mit diesem auf Faserstoffen in Grün oder Schwarz schreiben. An Stelle des Stiftes sind auch Buchdruckerlettern, Stempel und gravirte Druckwalzen, deren nicht vertiefte Stellen mit Firniss überzogen sind, verwendbar. Neben den Stellen, wo die Hauptreaction unter der Anode stattfindet, tritt zuweilen noch eine Rosafärbung auf. Fr. Goppelsroeder[3]) hat ähnliche Versuche auch mit anderen Farbstoffen gemacht, die sich ebenso leicht wie das Anilinschwarz durch Oxydation aus aromatischen Basen, z. B. den Toluidinen, dem Methyl- und Aethylanilin, Diphenylamin, Methyldiphenylamin und Naphtylamin, bilden.

---

[1]) Vgl. S. 109 ff. — [2]) G., Farbst., S. 89. — [3]) G., Farbst., S. 97.

Auch das *Weissätzen*[1]) der auf Zeug fixirten Farben, besonders des Indigoblaus und des Türkischrothes kann auf elektrochemischem Wege ausgeführt werden, wenn man die gefärbte Faser mit Elektrolyten tränkt, wie z. B. mit Nitraten oder Chloriden, bei deren Zersetzung farbstoffzerstörende Producte frei werden. Für küpenblaues Zeug wurde mit Schwefelsäure angesäuerte Salpeterlösung verwendet. Damit die Aetzung nicht zu schnell geht, muss der Elektrolyt verdünnt sein. Die positive Elektrode darf nicht zu fest aufgepresst werden. Auch bei Verwendung von Kochsalzlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, und von Ammonium-, Calcium- oder Magnesiumchloridlösungen für sich oder im Gemische mit Schwefelsäure wird das Indigblau schön weiss geätzt. Alkalische Lösungen der Nitrate, Chloride und Chlorate geben ebenfalls gute Resultate, nur tritt Fliessen in die Umgebung unter der positiven Elektrode in erheblicherem Maasse als bei Anwendung neutraler oder saurer Lösungen ein. Schon beim Tränken des küpenblauen Zeuges mit natürlichen Wässern erfolgt durch Elektrolyse Schwächung der Blaufärbung, wie man auch durch kürzere Einwirkung des Stromes auf die mit obigen Elektrolyten getränkten Zeuge Zwischenfärbungen zwischen Blau und Weiss erzeugen kann.

Zum Aetzen von Türkischroth dient am besten die saure oder alkalische Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids oder -chlorats. Es wird aber nur ein mehr oder weniger helles Gelb erzielt, das beim Durchziehen durch ein Chlorkalk- oder Kochsalzbad und nachher

---

[1]) Bull. soc. ind. Mulh. (1884) 14, 65 u. 345; Dingl. (1884) 253, 245, 381 u. 430; Centralbl. Textilind. (1884) 15, 897.

durch verdünnte Salzsäure rein weiss wird. Alkalische oder saure Salpeterlösung kann zum Aetzen des Türkischroths nicht gebraucht werden, da ihre Zersetzungsproducte mit dem Türkischroth *Alizarinorange* bilden, das so elektrochemisch auf der Faser erzeugt werden kann.[1])

Die auf Türkischroth oder Küpenblau geätzten Stellen der Cellulose ziehen Farbstoffe, wie Methylenblau, Anilingrün und Fuchsin weit stärker an, als das gewöhnliche weisse Zeug, so dass man so dunkle Färbungen auf hellem Grunde erzielen kann. Dies rührt nach Fr. Goppelsroeder[2]) daher, dass die Cellulose, die mit concentrirter Kochsalzlösung oder verdünnterer saurer oder alkalischer, oder mit saurer oder alkalischer Salpeterlösung, oder mit saurer Kaliumchloratlösung getränkt ist, in Berührung mit der Anode in *Oxycellulose* übergeht. Diese hat schon früher G. Witz[3]) durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Baumwolle, die mit reinem oder durch 0·5% Aetznatron alkalisch gemachtem Wasser durchfeuchtet war, erhalten.

Die *elektrolytische Entwicklung von Farbstoffen* kann auch *auf schon gefärbtem Zeuge*[4]) vorgenommen werden. Tränkt man küpenblaues Zeug mit Ammonium- oder Kaliumrhodanidlösung und bringt es mit der Anode in Berührung, so nimmt es die Mischfarbe von Küpenblau und Kanarin, Grün, an. Aehnlich wird auf Türkischroth Orange erhalten. Werden dem Rhodanid Salmiak oder Salpeter zugesetzt, so entstehen ähnliche Färbungen.

---

[1]) G., Farbst., S. 112. — [2]) Bull. soc. ind. Mulh. 1884; Dingl. (1884) 251, 42; Centralbl. Textilind. (1884) 950 u. 1006; G., Farbst., S. 108. — [3]) Bull. soc. ind. Rouen 1882, 416 u. 1883, 169; Dingl. (1883) 250, 271. — [4]) G., Farbst., S. 115.

Weiter wurden die Farbenveränderungen untersucht, die der Strom auf dem küpenblau oder türkischroth gefärbten Zeuge hervorbrachte, nachdem es eingetaucht war in angesäuerte Zinnsalzlösung mit oder ohne Zusatz von Salpeter, in alkalische Chromalaunlösung allein oder unter Zusatz von alkalischer Bleioxyd- und eventuell Kochsalzlösung oder von Weinsäure und Kochsalz, in neutrale oder saure Chromatlösung mit oder ohne Zusatz von Salmiak oder Aetzkali und Kochsalz, in Anilinchlorhydratlösung allein oder im Gemische mit Salmiak und Schwefelsäure oder Salpeter und Schwefelsäure und in Naphtylaminchlorhydratlösung, der zuweilen noch Kochsalz oder dieses und Anilinchlorhydrat zugesetzt waren.

Auch die *Fixation der Metalloxydbeizen und der Farbstofflacke* auf den Zeugen kann[1]) mit Hilfe der Elektrolyse geschehen. Zu dem Zwecke wird entweder das Zeug mit Metalloxydsalzlösung getränkt, an der Kathode das Oxyd oder Oxydhydrat auf der Faser abgeschieden und befestigt, und dann die Färbung vorgenommen; oder das Gewebe wird mit einem Gemische von Beize und Farbstoff getränkt und an die negative Platte gebracht; oder die erste Operation wird auf vorgefärbtem Zeuge ausgeführt.

Burton[2]) will die Färbungen mit einem Strome von mindestens 40 V. ausführen. Lackfarben erhält Mc. Kenzie[3]) ähnlich wie Goppelsroeder durch Elektrolyse von Farbstofflösungen (auch Chromsäure)

[1]) G., Farbst., S. 120. — [2]) A. P. 557324 bis 557326 vom 31. 3. 1896. — [3]) A. P. 554718 vom 18. 2. 1896.

mit geeigneten Metall- (z. B. Zinn- oder Aluminium-) Elektroden. Die Electro Water Proofing and Dye Fixing Company[1]) erzeugt die Farblacke aus natürlichen Farbstoffen, mit denen die Gespinnstfasern gesättigt oder bedruckt werden. Der Strom geht von einer Anode aus oxydirbarem Metall zu einer Kathode aus Kohle oder anderem geeigneten Material über. Dass Pokoloff[2]) Gespinnstfasern unter Zuhilfenahme der X-Strahlen und magnetischer Pole bedrucken will, sei der Curiosität halber angeführt. Das Verfahren von St. Skuzeck und F. Jelen[3]) bringt nichts Neues.

Schliesslich hat Fr. Goppelsroeder[4]) auch Blei und Gold auf ungefärbtem oder gefärbtem Zeuge in der Nähe der Kathode abgelagert.

---

[1]) E. P. 8318 vom 21. 4. 1896. — [2]) F. P. 263163 vom 18. 1. 1897. — [3]) Oe. P. vom 4. 9. 1893; Zeitschr. Elektrot. (1894) 12, 129. — [4]) G., Farbst., S. 123.

2. Elektrische Gerbung.

Bei der elektrischen Gerbung macht man von der durch Coehn und v. Euler[1]) wissenschaftlich erwiesenen Thatsache Gebrauch, dass Colloide, die aus Nicht-Elektrolyten bestehen, wie suspendirte Theilchen, entgegen dem Wasser zur Anode wandern. Schon früher hat Falkenstein[2]) nachgewiesen, dass der Strom sowohl die molecularen Schwingungen als die Endosmose befördert. Etwa 10% des Tannins sollen schon bei sehr schwachen Strömen durch elektrolytische Reduction in *Phlobaphen* übergeführt werden. Das Phlobaphen löst sich aber wieder beim Erwärmen. Solche Tannine, die, wie Sumach, Phlobaphenbildung begünstigen, soll man bei der elektrischen Gerbung vermeiden. Nach S. Thompson[3]) vermehrt der elektrische Strom nicht nur die osmotische Kraft, mit der der Gerbstoff in das Gewebe eindringt, sondern öffnet auch die Poren, macht die Leimsubstanz leichter löslich und veranlasst ihre schnellere Verbindung mit der Gerbsäure. Andere schreiben dem bei der Elektrolyse entstehenden Ozon und Wasserstoffsuperoxyd eine grosse Rolle zu.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1897) 4, 63. — [2]) Ind. (1893) 14, 355; vgl. a. 399, 447. — [3]) Vgl. R. Rühlmann, Zeitschr. Ver. d. Ing. (1890) 34, 740.

Die elektronegative Natur des Gerbstoffes benutzt F. Cerych[1]) bei der Anreicherung von Gerbstoffbrühen und -Extracten. Diese fliessen durch den Anodenraum. leitend gemachtes Wasser im Gegenstrom durch die Kathodenabtheilung. Sofort nach Stromschluss wird das Kathodenwasser durch eindiffundirendes Kalihydrat und Kalkhydrat alkalisch; Flocken von Metallhydroxyden scheiden sich ab. Gerbstoff bleibt im Anodenraum und reichert sich dort an, bis zu einer bestimmten Grenze umsomehr, je höher die Stromstärke und je länger die Wirkungsdauer ist. Stromdichte und Spannung müssen so gewählt werden, dass die Gerbsäure nicht zersetzt wird. Die Kathode besteht aus Kupfer oder Kohle, die Anode am besten aus Kohle. Als Diaphragma ist Pergamentpapier verwendbar. Enthalten die Extracte auch Mineralsäuren, so bringt man sie am besten in eine zwischen den Elektroden angeordnete poröse Mittelzelle. Bei Eichenholzbrühen erhöhte die Behandlung mit 8 Volt und 1 A.-Stde. in 1 l von 2·5° Bé. den Gerbstoffgehalt so, dass er um 6% auf 100 Trockensubstanz mehr betrug als vorher.

Zur Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextracten und Lohbrühen versetzt sie A. Foelsing[2]) mit Oxalsäure und Kochsalz (500 g, beziehungsweise 2 kg auf 1000 l Lösung von 4° Bé.) und elektrolysirt bei 60°. Dadurch werden die Harz-, Pflanzenschleim- und Farbstoffantheile als flockiger Niederschlag abgeschieden[3]).

---

[1]) D. P. 95187 vom 20. 12. 1896. — [2]) D. P. 55114 vom 3. 4. 1890; A. P. 462694; vgl. a. Lum. él (1890) 37, 631. — [3]) Ein ähnliches Verfahren zur Entfärbung von Zuckersäften schlug de Meritens 1874 vor.

Auch Suillot[1]) entfernt stark färbende Metallverbindungen durch Elektrolyse.

Die ersten Versuche zur elektrischen Gerbung scheint Cross[2]) (1850) gemacht zu haben. Er liess in Gräben, die mit Wasser und den enthaarten Häuten gefüllt waren, den Strom zwischen einer Blei- und einer Zinkelektrode übergehen und fügte nach 3 Tagen allmählich den Gerbstoff in kleinen Mengen zu. Die Resultate ermuthigten nicht, ebenso wenig die von A. Ward (1860), der von vornherein Tanninbäder verwendete. Keine Erfolge hatte auch W. Rehn[3]) (1861), der die Häute erst mit Kohlensäure behandelte und sie hydrostatischem Druck aussetzte, ehe er sie der Einwirkung des Stroms in Gerbbrühen unterwarf, die noch Kalk-, Magnesium- und Eisensalze enthielten.

De Meritens (1874) brachte auf den Boden eines Bottiches eine grosse Kohlenplatte als Anode, häufte darüber die mit Gerbmaterialien bedeckten Häute auf und legte oben eine Zinkplatte als Kathode. Die Gerbung dauerte nur 35 Tage. Der Process wurde in der Wladimir-Gerberei in St. Petersburg 1882 in grossem Massstabe ausgeführt, hat sich aber nach Kampffmeyer[4]) in keiner Weise bewährt. Ein ganz ähnliches Verfahren, das nur Kohle für beide Elektroden anwandte, schlug L. Gaulard,[5]) der zusammen mit Kresser arbeitete, vor. Er stellt sich den Process der Gerbung so vor, dass der elektrolytische Sauerstoff

[1]) El. Anz., Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 91. — [2]) Vgl. A. Rigaut, Lum. él. (1890) 37, 23; A. Foelsing, Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 167. — [3]) Vgl. Leonardi, Rev. int. de l'él. (1889) 8, 223. — [4]) Chem. Ind. (1878) 1, 305; Dingl. (1878) 230, 317; vgl. a. Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 317 u. 354. — [5]) D. P. 2052 vom 15. 12. 1877.

das Tannin oxydirt, und der elektrolytische Wasserstoff die Stickstoffverbindungen in Ammoniaksalze überführt. Demzufolge wird der verbesserte Process[1]) folgendermassen ausgeführt. Die Häute werden dicht nebeneinander an hölzernen Querstäben in einen Bottich gehängt, der in geringer Höhe über dem Boden einen zweiten gitterartigen oder durchlöcherten hat. Mit dem Zwischenraum communicirt an der einen Seite des Bottichs ein Schacht oder Rohr. In diesem befindet sich unten die eine Kohlenelektrode, während die andere in der Mitte des Zwischenraumes zwischen den beiden Böden angebracht ist. Zuerst wird eine Woche lang die erstere Elektrode zur Anode, die letztere zur Kathode gemacht, unter Verwendung schwacher Gerbstofflösung. Dann wird diese verstärkt und unter Umschaltung der Elektroden eine Woche lang weiter gearbeitet. Will man die Häute beschweren, so wird die Gerbstofflösung noch weiter concentrirt oder der Strom auf die mit Zwischenlagern von Gerbstoffen geschichteten Häute weiter wirken gelassen. Das Verfahren wurde in London ausgeführt, scheint aber praktisch ohne Erfolg gewesen zu sein.

E. J. Finot[2]) bewegt die Gerberlauge durch eine Pumpe, durch die man auch Kohlensäure und andere Gase in die Grube einführen kann, oder durch eine Schraube. Der schwach gespannte Strom tritt durch Bodenplatten aus Blei, Kohle u. s. w. ein und durch seitliche Platten aus demselben Materiale oder aus Kupfer aus. Die Häute hängen fest. Der Strom wird erst an-

---

[1]) D. P. 27273 vom 25. 8. 1883. — [2]) E. P. 11835/1892; D. P. 72033 vom 29. 6. 1892.

gestellt, nachdem das nöthige Tannin unter Bewegung absorbirt ist. Durch den Kohlensäurestrom sollen die Poren in den Häuten offen gehalten werden, während die ständige Circulation die Polarisation an den Elektroden verhindert.

Bei Gleichstrom entsteht Oxydation und Verlust an Gerbstoff. J. W. Åbom und J. Landin[1]) wollen deshalb die Gasentwicklung durch Verwendung von Wechselströmen hintanhalten. Dadurch werden oben erwähnte Nachtheile vermieden und doch durch Erhöhung der capillaren und endosmotischen Kräfte die Gerbung beschleunigt. Die Elektroden können aus Kupfer bestehen. In der Fabrik von Nielson in Nordköping konnte man nach Zerener[2]) schwere Ochsenhäute in 45 Tagen gerben und gegen früher eine Gewichtsvermehrung von 6—8% erzielen. Von ihm selbst mit 43 V. und 50 A. angestellte Versuche gaben ein sehr gutes Leder.[3]) Für dicke Häute genügt[4]) eine Behandlung mit Wechselströmen von 6000 Wechseln in der Min. und 44 V. auf 5 Stdn. 30 Tage lang. 60 grosse Häute erforderten 2·1 Pf.-St. Auch Pinna[5]) zieht Wechselstrom dem Gleichstrome vor. Er legt eine Kupferelektrode auf den Boden des Gerbebottichs und schliesst diesen durch einen Schwimmer, der die zweite Elektrode trägt. Am besten ist D_{qdm} = 0·04—0·10 A., E nicht über 5 V. und wenigstens 80 Wechsel in der Secunde. Die senkrechte Aufhängung der Häute zwischen senkrechten Elektroden ist der wagerechten Anordnnng vorzuziehen.

[1]) D. P. 40381 vom 16. 11. 1886; A. P. 368745; F. P. 180842; Lum. él. (1887) 25, 343. — [2]) D. Gerberztg. (1890) 81. — [3]) D. Gerberztg. 6. 3. 1892. — [4]) El. Rev. (1891) 29, 359. — [5]) E. P. 1786/1892; vgl. El. (1893) 30, 622.

Der Process dauert je nach Qualität der Häute 100 bis 400 Stdn.

In ein neues Stadium trat die elektrische Gerbung durch Worms & Balé,[1]) die der Wirkung des Stromes eine mechanische durch Arbeiten in rotirenden Trommeln

Fig. 4.

zufugten. Der Apparat besteht aus einem rotirenden Behälter *A* (Fig. 4) aus Holz von etwa 12.000 l Inhalt, der im Innern mit 24 cm langen und 8 cm dicken, je ungefähr 30 cm von einander entfernten Bolzen oder Zapfen besetzt ist. Der rotirende Behälter ist mit 4 Oeffnungen oder Mannlöchern *a a* von 60 cm Breite und ebenso viel Höhe versehen, die durch Eisenriegel ver-

[1]) D. P. 41616 vom 29. 8. 1887; F. P 180286; A. P. 361949 u. 362949.

schlossen werden können. Zwischen je 2 Mannlöchern befindet sich ein kupferner Ablasshahn. Der rotirende Behälter ist an zwei hohlen Zapfen aufgehängt, die von zwei Trägern *E E* aus Eisen oder Holz getragen werden. Ueber dem Behälter *A* ist ein Behälter *B* von etwa 4000 l Inhalt angebracht, der die Gerbbrühe enthält; er ist in zwei ungleiche Theile getheilt und wird von Pfosten *C C* getragen, sodass er den Behälter *A* in seiner rotirenden Bewegung nicht hindert. An jedem Ende des Behälters *B* befindet sich eine Röhre *D* von Kupfer, die zu einem der beiden hohlen Zapfen führt. Nahe an der Einmündung in die hohlen Zapfen ist jede Röhre mit einem Hahn *d* versehen, durch den die Menge der in den rotirenden Behälter *A* einzuführenden Gerbbrühe geregelt werden kann. Der Apparat kann auch so eingerichtet werden, dass der elektrische Strom von einem Drehzapfen nach dem anderen geht, anstatt zwischen den beiden Reifen auf dem Umfang des Behälters *A* zu circuliren, die den Strom durch zwei Contactfedern *J* empfangen und mit metallischen Leitern *L* im Innern der Trommel in Verbindung stehen. Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende: Man führt in den rotirenden Behälter ein: 550 l filtrirtes Wasser auf je 100 kg Häute, 500 g Gerbstoff von 20° B. pro Kilogramm Häute und die zu gerbenden Häute, deren Menge jedoch 500 kg nicht übersteigen soll. Die Oeffnungen des rotirenden Behälters werden hermetisch verschlossen und der letztere mit einer Geschwindigkeit von 9—10 Touren in der Minute in Umdrehung versetzt. Sobald die Umdrehung beginnt, lässt man den elektrischen Strom circuliren und

öffnet gleichzeitig den einen Hahn *d* des Behälters *B*. um in den Behälter *A* je 5 l Terpentinöl auf 100 kg der zu gerbenden Häute einfliessen zu lassen. Man lässt den Behälter 12 Stdn. lang mit gleicher Geschwindigkeit rotiren, nach deren Verlauf man den elektrischen Strom bei der Gerbung fast aller Arten von Häuten unterbricht; bei sehr leichten Häuten genügen schon 6 Stdn. Einwirkung. Sobald der elektrische Strom unterbrochen ist, öffnet man den zweiten Hahn *d* und lässt in den stets weiter rotirenden Behälter *A* dieselbe Menge Gerbstoff einströmen, wie am Anfang des Processes. Bei der Gerbung von Ochsen-, Kuh- und Stierhäuten lässt man den Behälter circa 80 Stdn. rotiren, bei mittleren Häuten, wie Pferdehäuten und solchen von kleinen Kühen und schweren Kälbern 72 Stdn., und bei leichten, wie Kalbfellen, 48 Stdn. Nachdem der Apparat zum Stillstand gebracht und die Gerbung beendet ist, entleert man die Beize durch einen der vier Ablasshähne in ein luftdicht verschlossenes Gefäss. Eine Stunde nach dem Ablassen der Beize werden zwei einander gegenüberstehende Mannlöcher *a a* geöffnet, und nach zwei weiteren Stunden, nachdem Verdunstung stattgefunden hat, werden die Felle herausgenommen und einige Stunden an der Luft zum Trocknen ausgebreitet. Das zweite hohle Zapfenlager kann auch [1]) mit einem Sicherheitsventil für die in der Trommel entwickelten Gase versehen sein.

1890 arbeitete schon eine Fabrik in Paris und eine in Bermondsey (London) nach dem Verfahren. Nach

---

[1]) E. P. 19428 1893.

Müntz[1]) giebt es ein gut und vollständig gegerbtes Leder. In London danach hergestelltes zeigte eine grössere Zugfestigkeit als gewöhnliches.[2]) Nach A. Rigaut[3]) wird Handarbeit gespart und Fermentation des Tannins und der Häute vermieden. Die Gerberei Brion et Dupré fabricirte 1890 ebensoviel Häute wie vorher auf einem Raume, der 50mal kleiner war als der zur gewöhnlichen Gerbung gebrauchte. 1891 verarbeitete diese Gesellschaft nach demselben Berichterstatter[4]) jährlich 600.000 kg Häute, Porto und Braga in Portugal in 7 Apparaten 700.000 kg und Boa Nista bei Rio de Janeiro 70 Millionen. Eine 24—100stündige Behandlung ist einer 3—15monatlichen nach dem alten Verfahren gleichwerthig. Die wie gewöhnlich zubereiteten Häute werden in grosse Trommeln für 800 kg Häute und 1500—1800 kg Lauge mit 700 kg Tanninextract und etwas Terpentinöl gebracht. Der Strom von 70 V. und 10 A. wird durch Bürsten an den Enden der Trommelachse je 8 positiven und negativen Drähten zugeführt, die abwechselnd am Trommelmantel ausgespannt sind. Man wechselt die Stromrichtung gelegentlich, lässt die Trommel langsam drehen und die Temperatur nicht über 25° steigen. Nach A. Foelsing[5]) wurde bei Brion & Dupré in 72 Stdn., in denen sonst nur ein Angerben erwartet werden konnte, ein gutes Leder erhalten. Das Verfahren dürfte nach R. Rühlmann[6]) besonders für heisse Länder Bedeutung erlangen, wo wegen der rascheren Fortschritte der

[1]) Halle aux cuirs vom 26. 10. 1889. — [2]) Vgl. a. El. (1889) 22, 671. — [3]) Lum. él. (1890) 37, 28. — [4]) Lum. él. (1892) 43, 101. — [5]) El. Echo 1891, 23. — [6]) Zeitschr. Ver. d. Ing. (1890) 34, 740; vgl. a. Elektrot. Zeitschr. (1890) 11, 396 u. 409.

Fäulniss der Häute der alte Process nicht gut anwendbar ist. Einen Hauptfehler des Verfahrens sieht A. Foelsing[1]) in der Trommelwalke, die das Leder weich, locker und lappig machen soll.

Humy[2]) befestigt die Häute an einer Welle so, dass sie sich bei deren Umdrehung zu einem Cylinder aufwickeln. Dieser schleift an langen Rollen, die im Kreise senkrecht angeordnet sind und den Strom einführen. Zur Ableitung dient eine kreisförmige Platte, die auf den Häuten liegt. Die Welle dreht sich abwechselnd in entgegengesetztem Sinne. Dadurch wird ein Kneten der Häute hervorgerufen, das das Eindringen des Tannins und der Beschwerungsstoffe erleichtert.

Mit der Bütte lassen Lallouette und Foce[3]) einen Unterbrecher rotiren, sodass mit unterbrochenem Gleichstrom gegerbt wird. B. Nicholson und T. Palmer[4]) hängen die Häute in den rotirenden Trommeln an Stangen auf, die nur so lange Anoden sind, als sie sich ausserhalb der Flüssigkeit befinden. Letztere bleibt stets mit dem negativen Pole der Elektricitätsquelle in Verbindung. Zwischen ganz gleich angeordneten Stangen spannt C. Pieper[5]) die Häute ein. Die Zu- und Ableitung der Luft und der Flüssigkeit geschieht durch ein durch den hohlen Trommelzapfen gestecktes Rohr. Letzteres ist durch eine Längsscheidewand in zwei Räume getheilt, wovon der eine sich in ein nach oben gerichtetes Luft- (Gas-, Dampf-) Rohr und der andere

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 167. — [2]) Lum. él. (1894) 52, 523. — [3]) Lum. él. (1891) 40, 93. — [4]) E. P. 9776 vom 13. 6. 1889. — [5]) D. P. 56948 vom 17. 11. 1889.

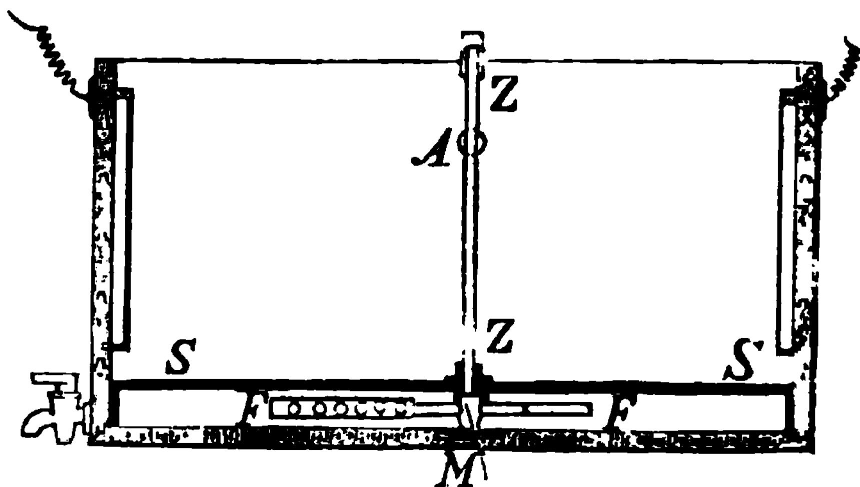
sich in ein nach unten gerichtetes abnehmbares Flüssigkeitsrohr fortsetzt.

Eine stehende Bütte, in der die Häute quer zur Stromesrichtung hin und her bewegt und gedreht werden, wendet L. A. Groth[1]) an. Nach Rideal und A. P. Trotter[2]) beruht die Wirkung des Stromes nicht auf einer Elektrolyse des Tannins oder der Gelatine, sondern auf Beförderung der Osmose und auf Erweiterung der Hautporen. Die Wirkung hält noch mehrere Stunden nach Unterbrechung des Stromes an. Bei Versuchen, die mit 1—30 A. ausgeführt wurden, zeigte sich der Fortschritt der Umwandlung der Haut in Leder in der Abnahme des Stickstoffgehaltes und der Zunahme des Gewichtes. Die Gerbezeit konnte von 6—8 Monaten auf 3 Wochen abgekürzt werden. Auf 6—8 Tage kam Fox Bourne,[3]) der besonders Versuche über den Widerstand der Brühen bei verschiedener Verdünnung machte. Bei Benutzung gewöhnlicher Gerberlauge mit bis zu 4·25% Tannin und Strömen von 1·5—4 A. war der mittlere Widerstand der Trommel 8—10 O. Der Widerstand der Häute unterschied sich wenig von dem der Flüssigkeit. In der Gerberei von Tebbitt[4]) in London wurde gefunden, dass 8 Stunden der Groth'schen Behandlung einen Monat der gewöhnlichen ersetzen. Nach Rideal[5]) verläuft der Groth'sche Process langsamer als der Worms & Ba-

[1]) A. P. 442115; B. P. 90858 vom 10. 6. 1890; vgl. a. Jacques. Rev. int. de l'él. (1890) 11, 419 und Groth, Application of Electricity to Tanning. London 1893. — [2]) J. soc. chem. Ind.; Chem.-Ztg. (1891) 15, 600. — [3]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 218; El. Rev. 28, 629. — [4]) El. Eng. (1889) 4, 343 u. 361. — [5]) Ind. (1893) 14, 355, 399 u. 447.

lé'sche. Bei ersterem wird die Gerbezeit nur auf 17%, bei letzteren auf 4%, nach anderen[1]) sogar auf 1% reducirt, während es das Verfahren von Abom & Landin[2]) nur auf 38% bringt. Buse[3]) dagegen ist mehr für den Groth'schen Process. Dieser wurde lange in einer Fabrik in Orbe (Schweiz) unter des Erfinders Leitung ausgeführt. In Stockholm hat sich zu seiner Ausnutzung die Wenerzborgs Lederindustrie-Actiengesellschaft gebildet.

Fig. 5.



Nach A. Foelsing[4]) hat man bei dem elektrischen Gerben vor Allem auf stete Erneuerung der erschöpften Brühen und auf gutes Umrühren zu sehen. Ein in den oberen Theil des Gerbbottichs mündendes Abzugsrohr A (Fig. 5) ist mit einem Mischgefäss verbunden, das mit einem, mit concentrirter Lösung gefüllten Gefäss in Verbindung steht, sodass eine Erneuerung der abgezogenen Brühe stattfinden und die erneute Brühe durch ein Rohr dem Gerbbottich von unten wieder zugeführt werden kann, damit sie bei dem

[1]) Zeitschr. Elektrot. (1892) 13, 489. — [2]) Vgl. S. 188. — [3]) Bull. soc. belge d'él. (1892) 9, 304; (1893) 10, 13. — [4]) D. P. 66762 vom 18. 8. 1891.

langsamen Aufsteigen den Tanningehalt an die Häute abgiebt, um später wieder abgezogen und erneut zu werden. Um beim Vertheilen der Lösung gleichzeitig eine innige Mischung mit der im Bottich befindlichen Lösung herbeizuführen, dient ein nach dem Princip des Segner'schen Wasserrades wirkendes rotirendes Flügelrohr, dessen Flügel *F*, gebogene Vertheilungsrohre mit seitlichen Ausflussöffnungen, unter dem Siebboden *S* sich bewegen, indem das Mittelstück *M*, in das die Rohre eingesetzt sind, drehbar mit dem verticalen Zuführungsrohr *Z* verbunden ist. In Folge dieser Anordnungen soll beim Gerben mit elektrischem Gleichstrom ein weit besseres Ergebniss in kürzerer Zeit als bei der starken Bewegung in rotirenden Trommeln erzielt werden. Tadellos gar wurde[1]) leichtes Vache nach 72 Stdn. (statt bei dem alten Process nach 1 Jahr), schweres Vache nach 5, schwere Ochsen nach 6 Tagen. Die Farbe war bei Anwendung von nicht geklärtem Extracte mangelhaft, wurde aber ausgezeichnet hell und sehr gut bei Verwendung von Mitrowitzer Eichenholzextract mit einem geringen Zusatze von Hemlokextract. Die Zusammensetzung des Leders unterschied sich nicht von der des nach alter Methode erhaltenen. Zur Verwendung gelangten Ströme von 12 A. und 60 V.

Andere Verfahren der elektrischen Gerbung wurden von der Actiengesellschaft Tannin[2]) und von Peltereau[3]) angegeben. Verwiesen sei auf den Artikel Nansouty's[4]) und auf die Beschreibung des

[1]) Zeitschr. Elektroch. (1895) 2, 167. — [2]) R. P. vom 21. 2. 1888. — [3]) F. P. 197099 vom 30. 3. 1889. — [4]) Gén. civ. (1892) 21, 85.

Gerbens von Hundehäuten.[1]) Die Ansichten über den Werth der elektrischen Gerbeverfahren sind getheilt. Während z. B. Vogel[2]) ihnen Wichtigkeit beimisst, hält Kronberg[2]) aus theoretischen, Kampffmeyer[2]) aus praktischen Gründen nichts davon.

[1]) El. Rev. N.-Y. (1892) 21, 38. — [2]) Elektrot. Zeitschr. (1891) 12, 102; vgl. a. Villon, Zacharia und Sadlon in Electro-Chimie par Ad. Minet, Paris 1897, S. 142.

---

3. Anwendung des elektrischen Stroms in der Nahrungsmittelindustrie.

Bei der Elektrolyse von *Milch*, die wegen der sich bildenden Milchsäure am besten mit Platinelektroden vorgenommen wird, beobachtete C. E. S. Philipp[1]) die Abscheidung von Caseïn und Fett an der Anode. Eine Conservirung konnte dadurch, entgegen den Angaben Swieburne's[2]) nicht erzielt werden. Seinen Vorschlag der Conservirung der Milch durch Elektricität gründete Maisonhaute[3]) auf die Beobachtung, dass der Strom das Absetzen der Sahne verhinderte. Haarlem und Henny[4]) wollen die Milch dadurch sterilisiren, dass sie sie beim langsamen Durchfliessen eines langen Troges mit Wechselströmen behandeln. Eine sehr merkwürdige Erklärung der Ursache des Gerinnens der Milch giebt Gerstmann.[5]) Es sollen in den Milchsatten durch die Blitze Inductionsströme inducirt werden. Diese zersetzen die wasserlöslichen Milchtheile, und die entstandenen Säuren bewirken das Gerinnen der Milch.

Zur Conservirung des *Fleisches* bringt es A. B. Pinto[6]) in eine Lake mit 30% Kochsalz und lässt zwischen Platinelektroden den Strom übergehen. Dann wird es

---

[1]) Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 153. — [2]) El. 29, 391. — [3]) Bull. int. de l'él. 1889, 106. — [4]) El. Rev. (1893) 33, 170. — [5]) Elektroch. Zeitschr. (1896) 3, 74. — [6]) E. P. 2176 vom 30. 1. 1896; F. P. 257401 vom 20. 6. 1896.

in einem Luftstrome bei 60° getrocknet. Für 1000 kg genügt[1]) ein Bad von 3000 l und ein Strom von 100 A. und 8 V.

Als Absurdum sei erwähnt, dass Latapie und Cazavan[2]) Früchte, Leguminosen, Eier u. s. w. durch Bedecken mit einem galvanostegischen Ueberzug conserviren wollen.

---

[1]) El. Rev.; Éclair, électr. (1897) 10, 18. — [2]) F. P. 257798 vom 9. 7. 1896.

4. Electroagricultur.

W. v. Hamm[1]) hat den Vorschlag gemacht, den erschöpften Boden durch zahlreiche Sprengungen mit Inductionsmaschinen gründlich aufzuwühlen. Auch Bachmann[2]) will den Boden elektrisiren. Barat[3]) will durch Elektrisiren der Beete höhere Hanfstengel, dickere Kartoffeln und früher reife Tomaten erhalten haben. Der Dünger soll von der positiven zur negativen Elektrode übergeführt werden. Zuckerrüben will Delétrez[4]) dadurch kräftigen, dass er sie zur Zeit, wo die Samenbildung beginnt, mit elektrischen Strömen behandelt. Courtenay[5]) pflanzt die Bäume in lockerem Boden auf eine Art Gitterwerk aus Holz mit Röhren aus Kohle und Zink, durch die Luft und Wasser streichen kann. Lagrange[6]) hat durch Elektrisiren des Bodens mit Kupferzinkplatten weniger, durch Aufstellen von Blitzableitern mehr Kartoffeln als gewöhnlich geerntet. Die Hatch Experimental Station[7]) in Amherst, Mass., hat mit der Elektrisirung des Bodens gute Resultate für den Pflanzenwuchs erreicht. In Pont-à-Marcq[8]) will man auf diese Weise die Saftdichte und den Zuckergehalt der Rüben vermehrt haben. Die günstige

---

[1]) Zeitschr. Elektrot. (1888) 9, 389. — [2]) El. Anz. 1892, 258. — [3]) Electricien (1891) [2] 2, 188. — [4]) Electricien (1891) [2] 2, 258. — [5]) E. P. 8305/1892. — [6]) Bull. soc. belge d'él. 1892, 357. — [7]) El. Rev. (1892) 30, 223. — [8]) Sucr. indig. (1894) 44, 645.

Wirkung der Elektricität auf Pilzculturen rühmt Schumacher-Kopp.[1]) Mehlthau wurde nur theilweise beseitigt. Nach E. Wollny[2]) ist eine günstige Wirkung von Inductions- oder galvanischen Strömen, die durch den Boden gehen, auf den Pflanzenwuchs an eine so peinliche Innehaltung der nothwendigen kleinen Stromstärke geknüpft, dass die praktische Verwendung den grössten Schwierigkeiten begegnet. Spechnew[3]) behandelt gequellte und zwischen Kupferplatten leicht gepresste Samen mit Inductionsströmen. Sie wurden sofort gesäet und keimten nach 2—8 Tagen, während nicht elektrisirte 4—15 Tage gebrauchten. Wurde der Boden elektrisirt, indem man am Ende der Beete 0·4×0·7 m grosse Kupferplatten versenkte und sie überirdisch kurz schloss, so gaben Rüben, Gemüse und Blumen sehr reichen Ertrag. Auf Feldern, die mit isolirten und untereinander verbundenen Aufsaugestangen versehen waren, so dass die Pflanzen darunter sich in einem stärkeren elektrischen Feld befanden, fielen die Früchte voller, grösser und reichlicher aus. Kartoffeln litten weniger von Peronospora infectans; künstlich inficirte Rüben litten nicht. Die Resultate werden von Schtchavinsky[4]) bestätigt. Auch J. Leicester[5]) beobachtete ähnlich schnellere Entwicklung der Samen, namentlich wenn die Erde mit sehr schwacher Essigsäure befeuchtet wurde. H. N. Warren[6]) hat Senfsamen, die auf dem positiven Bleche einer Eisenchloridzelle lagen, in 24 Stdn. zum Keimen gebracht.

[1]) Chem.-Ztg. (1894) 18, 1700. — [2]) Forsch. a. d. Geb. d. Agricultur-Chem. (1888) 11, 88. — [3]) Lum. él. (1889) 34, 558. — [4]) Lum. él. (1890) 35, 485; vgl. a. del Prà, Elettricità 1890, 549, Farjas über die Vers. von Celi, Pemstrom etc., West. El. (1891) 8, 351. — [5]) Chem. N. (1892) 65, 68. — [6]) Chem. N. (1889) 59, 174.

5. Organische Elektropyroanalyse.

Levoir[1]) schiebt in eine verticale Platinröhre ein Glasrohr, in dieses drei concentrisch ineinander gedrehte Platinspiralen, die durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden. Die Substanz kommt in die Achse der Spiralen. Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrome vorgenommen. Auch J. Oser[2]) will elektrisch die Hitze in der Verbrennungsröhre erzeugen.

Hempel[3]) gebraucht zur Verbrennung von Kohlen für die Analyse den elektrischen Strom.

[1]) El. Rundsch. 1888, 47. — [2]) Monatsh. Chem. (1890) 11, 486. — [3]) El. N.-Y. (1893) 15, 626.

Sach-Register.

A.

Namen-Register.

Patent-Register.

(Die Ziffern nach der Patentnummer bedeuten die Seitenzahl im Werke.)
